

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

В. В. Жилинский, О. А. Слесаренко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И ВОДОПОДГОТОВКА

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением по химико-технологическому
образованию в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования по специальности
1-48 01 04 «Технология электрохимических производств»*

Минск 2014

УДК 628.349.087(076.5)

ББК 38.761.2:24.57я73

Ж72

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра физической химии

Белорусского государственного университета

(доктор химических наук, заведующий кафедрой *В. В. Паньков*,

кандидат химических наук, доцент *А. А. Савицкий*);

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой

водоснабжения и водоотведения Белорусского национального

технического университета *В. Н. Ануфриев*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Жилинский, В. В.

Ж72 Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка :
учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04
«Технология электрохимических производств» / В. В. Жилин-
ский, О. А. Слесаренко. – Минск : БГТУ, 2014. – 85 с.
ISBN 978-985-530-399-3.

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с учебной программой дисциплины «Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка» для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» и содержит теоретические описания основных методов электрохимической очистки сточных вод и водоподготовки. В пособии подробно изложена методика выполнения лабораторных работ по одноименному курсу. Приведенный материал может быть использован студентами специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» при выполнении курсовой работы по разделу «Гальванотехника».

УДК 628.349.087(076.5)

ББК 38.761.2:24.57я73

ISBN 978-985-530-399-3

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2014

© Жилинский В. В., Слесаренко О. А.,
2014

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что вода – одно из самых распространенных на Земле соединений (около $1,39 \cdot 10^{18}$ т на поверхности Земли), большая ее часть содержится в морях, океанах и непригодна для бытового и промышленного использования. На сегодняшний день каждый третий человек в мире испытывает нехватку питьевой воды, а для большинства стран характерен дефицит и технической воды. Эти проблемы усугубляются во всем мире по мере роста городов и численности населения, а также возрастания потребностей в воде для сельского хозяйства, промышленности и домашнего хозяйства развивающихся стран.

В связи с этим предметом изучения дисциплины «Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка» являются технологические приемы водоподготовки для промышленного и коммунального водоснабжения, а также обезвреживания и очистки сточных вод, базирующиеся на электрохимических методах разделения и превращения веществ. В частности, электрохимические методы используются на различных стадиях обработки – от обеззараживания воды хозяйственно-бытового назначения до производства деионизированной воды.

В учебно-методическом пособии изложены основные технологии электрохимической очистки сточных вод и водоподготовки (электролиз, электро-, гальванокоагуляция и др.), а также методики выполнения лабораторных работ, необходимые для эффективного обучения будущих инженеров-химиков-технологов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств».

1. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Электродиализ – это процесс переноса ионов через мембрану под действием электрического поля. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации ионов. В связи с этим электродиализ можно применять для опреснения морской воды.

Основные области применения электродиализа:

- опреснение солоноватых вод;
- обессоливание воды;
- концентрирование сточных вод, содержащих ценные компоненты для упрощения их утилизации.

Принцип работы электродиализатора отражает рис. 1.1. Аппарат состоит из множества отделенных друг от друга ионообменными мембранами камер, в которые подается обрабатываемый раствор электролита.

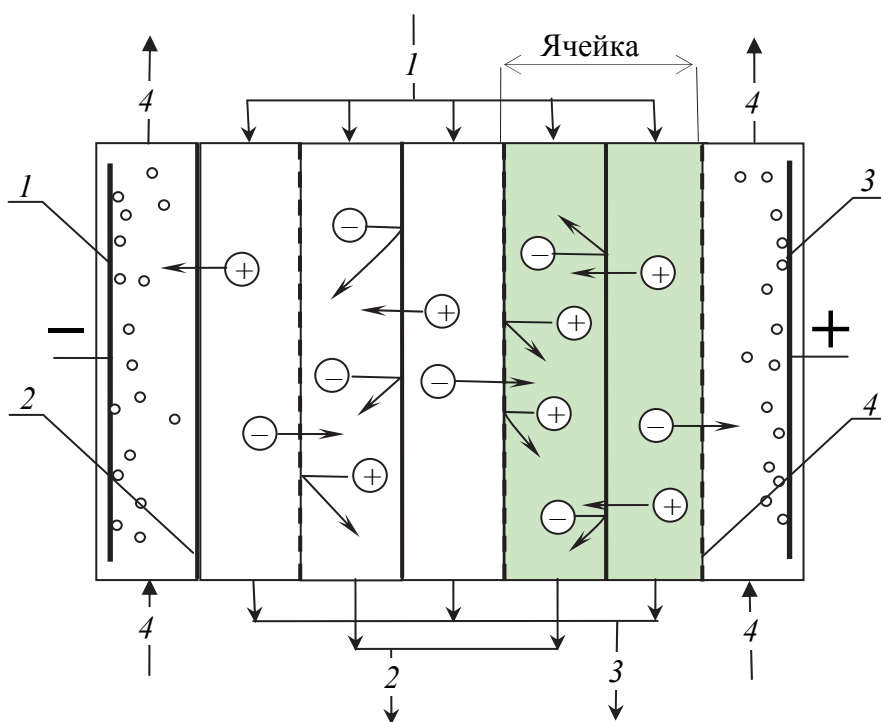


Рис. 1.1. Схема электродиализатора с ионообменными мембранами:

1 – катод; 2 – катионообменная мембрана; 3 – анод;

4 – анионообменная мембрана. Поток: 1 – исходный раствор;

2 – концентрат; 3 – дилуат; 4 – электролиты электродных камер;

выделенная область – ячейка электродиализатора

В крайних камерах расположены электроды, подключаемые к источнику питания постоянного тока. Под действием электрического поля движение ионов в электролите приобретает направленность: катионы движутся к катоду, анионы – к аноду. Чередование в одном аппарате катионо- и анионообменных мембран приводит к тому, что движение катионов к катоду останавливается анионообменной мембраной соседней камеры, как и перенос анионов – катионообменной мембраной. Это приводит к повышению концентрации ионов в одних камерах и снижению их концентрации в других под действием электрического поля.

Таким образом, при обработке в электродиализаторе исходный раствор электролита разделяется на два потока: обессоленный (дилюат) и концентрированный (рассол). И тот и другой могут быть целевыми потоками процесса в зависимости от назначения электродиализатора (рис. 1.1).

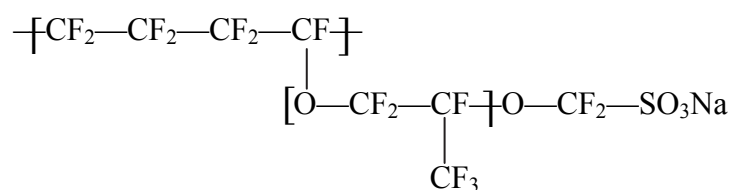
Поскольку электродные процессы изменяют химический состав и кислотность потока, что недопустимо для большинства направлений применения электродиализа, в приэлектродных камерах создаются отдельные контуры циркуляции растворов. Для исключения взаимного проникновения компонентов этих электролитов и обрабатываемых потоков электродные камеры отделяют от рабочих камер диализатора рядом буферных камер (на схеме не показано).

Мембраны для электродиализа (от лат. *membrane* – кожа, перепонка) – основной элемент конструкции аппарата – представляют собой тонкие листы (0,15–0,75 мм), обеспечивающие предпочтительный перенос катионов (катионообменная мембрана) или анионов (анионообменная мембрана).

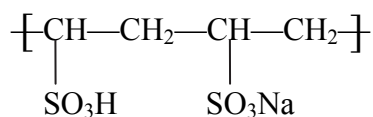
Основой мембраны являются высокомолекулярные соединения, содержащие функциональные ионогенные группы, связанные с ионами, которые способны к обмену с аналогично заряженными ионами раствора. В качестве примера можно привести строение катионообменных мембранных материалов на основе политетрафторэтилена (Нафион, МФ-4-СК), сульфированного полиэтилена, полисульфона (МК-1) в Na-форме.

Ионообменные мембраны характеризуются следующими показателями:

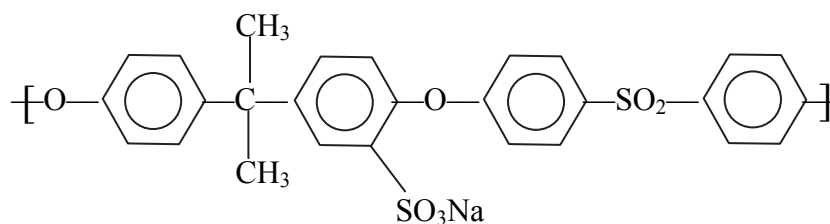
1) обменная емкость – число функциональных групп, приходящихся на единицу массы или площади мембраны (моль-экв/г или моль-экв/м²);



Нафийон



Сульфированный полиэтилен



Сульфированный полисульфон

2) селективность (избирательность) – свойство ионообменного материала сорбировать и пропускать ионы только одного знака или одного вида;

3) влагоемкость – способность к набуханию; выражается в граммах H_2O , поглощаемых 1 г сухого мембранного материала. Влагоемкость мембраны связана с ее обменной емкостью, так как углеводородный каркас мембраны гидрофобен, и поглощение воды происходит за счет гидратации функциональных групп. Вода также может удерживаться непосредственно порами мембранного материала благодаря капиллярным силам. Поэтому, как правило, при повышении влагоемкости снижается электрическое сопротивление мембраны, но может уменьшаться ее селективность;

4) электропроводность мембраны – падение напряжения на мембране площадью 1 м^2 при прохождении тока силой 1 А (удельная поверхностная проводимость, $\text{См} \cdot \text{м}^{-2}$). В отличие от объемной электропроводности, поверхностная относится к мембране определенной толщины.

Механизм переноса тока в мембране – эстафетный, при котором противоион под действием градиента потенциалов перемещается на расположенный рядом свободный анкерный ион. Этот ме-

ханизм переноса обуславливает более высокую подвижность ионов в мембране по сравнению с подвижностью в электролите. Чем выше концентрация ионогенных групп в мембране, степень диссоциации активных групп, подвижность противоионов внутри мембраны, тем больше электропроводность мембраны.

Мембраны, изготовленные исключительно из материала-ионообменника, называются *гомогенными*. Эти материалы применялись в промышленности сравнительно редко по причине невысокой механической и термической стойкости.

Более прочны и эластичны *гетерогенные* мембраны. Для их получения гранулированные ионообменные смолы измельчаются при соударениях частиц друг о друга во встречных потоках, создаваемых сжатым воздухом. Размельченные ионообменники смешиваются с порошком мелкодисперсного связующего (полиэтилена, полистирола, метилмеркаптана) и антиоксидантами.

Улучшение механических характеристик при создании армированных гетерогенных материалов сопровождается ухудшением некоторых других функциональных свойств вследствие формирования пористой микрогетерогенной структуры. Наличие сквозных пор приводит к снижению селективности мембраны из-за увеличения скорости переноса вещества независимо от его заряда за счет градиента концентраций и электроосмоса. Уменьшается также электропроводность, так как снижается обменная емкость материала.

Созданные в 70-е гг. XX в. мембраны на основе перфторированных углеводородов практически свободны от перечисленных недостатков, сочетая высокие транспортные свойства и хорошую механическую и термическую (до 120°C) стойкость.

Эффективность процесса электродиализа оценивается по величине выхода по току процесса разделения и по удельным затратам электроэнергии на обработку единицы объема сточных вод.

Перенос одного эквивалента соли через мембрану соответствует переносу 1 моля электронов в цепи, т. е. теоретический расход электричества на снижение солесодержания $\Delta C = 1$ моль-экв/дм³ раствора объемом 1 дм³ составит 26,8 А·ч. Тогда выход по току процесса электродиализа находят по формуле

$$\text{ВТ} = \frac{26,8 V_1 \Delta C}{I \tau}, \quad (1.1)$$

где V_1 – объем камеры одного типа, например, обессоливания, м^3 ; ΔC – изменение эквивалентной концентрации вещества в камере, $\text{моль-экв}/\text{м}^3$; $I\tau$ – количество электричества, затраченное на процесс, $\text{А}\cdot\text{ч}$.

Удельные затраты электроэнергии W , $\text{кВт}/\text{ч}$ на обработку 1 м^3 электролита вычисляют из следующего соотношения:

$$W = \frac{UI\tau}{V}, \quad (1.2)$$

где U – напряжение на электродиализаторе, В .

Удельные энергозатраты процесса электродиализа напрямую зависят от особенностей токопереноса в мембранах. Для катионообменной мембраны катионы являются единственными носителями тока, число переноса катиона в мембране выше, чем в электролите, и в начальный период времени поток в мембране будет больше потока в электролите. Это приведет к снижению концентрации катионов на принимающей стороне мембраны (C_+) и к увеличению их концентрации на отдающей стороне (C_-). Изменение концентрации по отношению к объемной будет сосредоточено в диффузионном слое – некоторой приграничной области толщиной δ .

Концентрационный профиль системы электролит 1 – мембрана – электролит 2, иллюстрирующий перераспределение вещества, вызванное наложением электрического поля, приведен на рис. 1.2.

При увеличении токовой нагрузки концентрация катиона на принимающей стороне мембраны снижается. Плотность тока, при которой концентрация становится равной нулю, называется предельной мембранной плотностью тока i_{lim} :

$$i_{\text{lim}} = \frac{zFDC^0}{(t_m - t_0)\delta}. \quad (1.3)$$

Дальнейшее повышение тока или напряжения не будет приводить к увеличению потока катионов, в мембранном транспорте начнут принимать участие ионы H^+ – продукты диссоциации воды, что снижает выход по току целевого процесса. Очевидно, по мере падения объемной концентрации электролита C^0 в камере обессоливания предельная мембранная плотность тока снижается, поэтому для достижения более глубоких степеней обессоливания следует уменьшать толщину диффузионного слоя.

Эти меры необходимы еще и потому, что в области предельных токов в пограничном слое катионообменной мембраны будут накапливаться ионы OH^- , что может повлечь за собой химические изменения состава раствора: образование гидроксидов или нерастворимых гидроксосоединений, нейтрализацию растворимых кислотных солей с образованием осадков карбонатов, сульфатов и т. п.

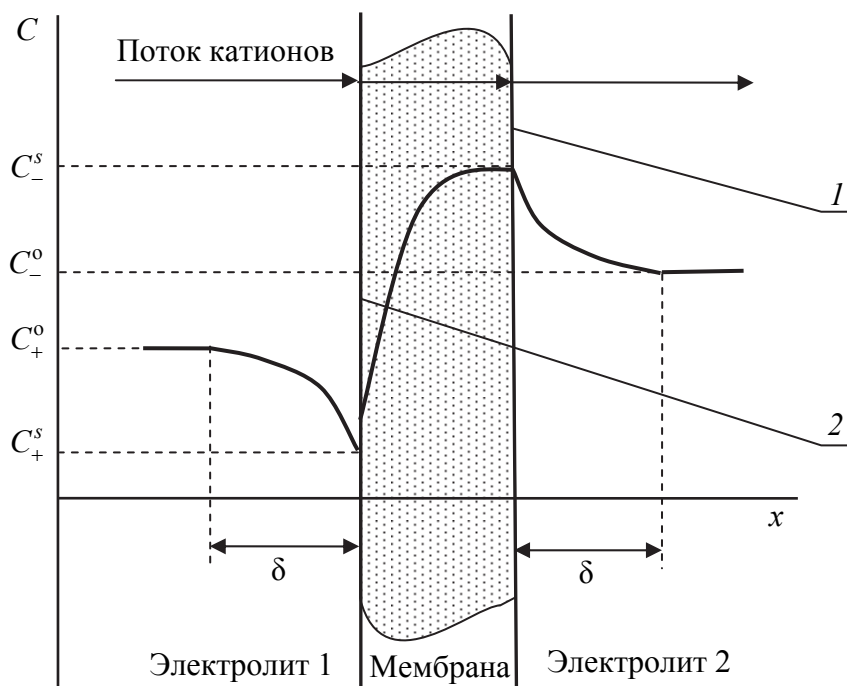


Рис. 1.2. Концентрационный профиль примембранного пространства:
1 – отдающая сторона мембраны; 2 – принимающая сторона мембраны

Повышение концентрации электролита с принимающей стороны при наличии ионов, образующих малорастворимые электролиты, также может привести к кристаллизации солей или гидроксидов на поверхности мембраны (CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Образование отложений на мембранах увеличивает их электрическое сопротивление и может вывести аппарат из строя.

Концентрационный профиль самой мембраны также носит нелинейный характер (рис. 1.2.): принимающая сторона характеризуется низкими концентрациями подвижных ионов, отдающая сторона насыщена полностью, содержание ионов соответствует обменной емкости материала мембраны. Наличие зон с низким содержанием носителей тока, т. е. с большим электрическим сопротивлением и в электролитах, и в мембранах при высоких

локальных плотностях тока может вызвать разогрев материала и его деструкцию («прожигание» мембраны).

Наличие значительного градиента концентраций в мембране увеличивает вклад обратных электродиализу процессов – диализа, осмоса и электроосмоса, снижающих выход по току.

Диализ – диффузионный процесс переноса растворенного вещества через мембрану за счет разности концентраций растворенного вещества по разные стороны разделительной мембраны. Поскольку практически всегда концентрация растворенных веществ в рассольных камерах выше, чем в камерах обессоливания, то поток растворенных веществ через мембраны должен быть направлен противоположно потоку мигрирующих ионов, а это снижает массоперенос и, соответственно, эффективность электродиализа.

Осмос – процесс переноса растворителя через мембрану из области с меньшей активностью растворенных веществ в область с большей их активностью. Перенос растворителя из камер обессоливания в камеры концентрирования приводит к разбавлению рассола, снижению производительности и увеличению удельного расхода энергии в процессе электродиализа.

Электроосмос заключается в переносе через мембраны молекул растворителя, захватываемых мигрирующими ионами, и вызывает те же отрицательные последствия, что и процесс осмоса.

Способы устранения такого рода осложнений в работе с мембранными аппаратами подробно изложены в литературе [1], можно лишь отметить, что особую важность приобретают конструкции ячеек диализаторов в отношении оптимизации гидродинамического режима протока электролита и снижения концентрационных градиентов.

Рассмотрим баланс напряжений электродиализатора:

$$U = (E_a - E_k) + \Delta U_a + \Delta U_k + \Delta U_3 + \Delta U_m, \quad (1.4)$$

где U – напряжение на установке, В; E_a – потенциал анода под током; E_k – потенциал катода под током; ΔU_a , ΔU_k – падение напряжения в электролитах анодной и катодной камер; ΔU_3 – падение напряжения в электролите; ΔU_m – падение напряжения в мембранах.

Первое слагаемое $(E_a - E_k)$ характеризует затраты энергии на протекание электродных процессов, например, на выделение водорода и кислорода. Эту величину можно оценить теоретически (по уравнениям Нернста и Тафеля) или определить эксперимен-

тально. При устойчивой работе электродных материалов эта составляющая не изменяется в ходе процесса электролиза и дает несущественный вклад в общий баланс напряжений. Устойчивость работы электродов обеспечивается созданием специальных контуров циркуляции электролитов в электродных и прилегающих к ним буферных камерах. Эти электролиты должны обладать высокой электропроводностью, низкой коррозионной активностью по отношению к электродным материалам, высокими буферными свойствами.

Падение напряжения в электродных камерах может вносить заметный вклад в суммарное напряжение только при значительном газонаполнении электролита, поэтому скорость циркуляции электролита должна обеспечивать эффективный вынос газообразных продуктов электродных превращений.

Для анализа других составляющих следует ввести понятие ячейки электролизатора. Это многократно повторяющийся элемент конструкции, включающий в себя две разнотипные мембраны и две камеры – обессоливания и концентрирования (выделенная область на рис. 1.1). Падение напряжения на N таких элементах, включенных последовательно, дает падение напряжения на рабочей части диализатора:

$$\Delta U_{\text{э}} + \Delta U_{\text{м}} = N\Delta U_{\text{я}} = N(\Delta U_{\text{э1}} + \Delta U_{\text{э2}} + \Delta U_{\text{м}}^{\text{к}} + \Delta U_{\text{м}}^{\text{а}}), \quad (1.5)$$

где $\Delta U_{\text{я}}$ – падение напряжения на ячейке электролизатора; $\Delta U_{\text{э1}}$ и $\Delta U_{\text{э2}}$ – соответственно падение напряжения в электролите камеры обессоливания и в электролите камеры концентрирования; $\Delta U_{\text{м}}^{\text{к}}$ и $\Delta U_{\text{м}}^{\text{а}}$ – соответственно падение напряжения на катионообменной и анионообменной мембране.

Падение напряжения в электролитах камер обессоливания и концентрирования определяется удельным электросопротивлением этих электролитов (соответственно ρ_1 и ρ_2 , Ом·м) и толщиной камер l , м:

$$\Delta U_{\text{э1}} + \Delta U_{\text{э2}} = \frac{Il}{S}(\rho_1 + \rho_2) = il(\rho_1 + \rho_2), \quad (1.6)$$

где I – токовая нагрузка на установке, А; S – площадь поверхности мембраны, м²; i – мембранная плотность тока, А/м².

В ходе электродиализа электропроводность камер обессоливания снижается, и эта составляющая определяет в целом напряжение на аппарате.

Падение напряжения на мембране ΔU_m состоит из трех слагаемых: мембранного потенциала E_m , омических падений напряжения в мембране ΔU_m^{om} и мембранной концентрационной поляризации ΔE_m .

При погружении мембраны в раствор электролита начинается процесс выравнивания электрохимических потенциалов противоионов в контактирующих фазах. В состоянии равновесия на границе раздела поверхность мембраны – электролит установится равновесный потенциал, называемый потенциалом Доннана:

$$\varphi_D = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a}{a_m}, \quad (1.7)$$

где φ^0 – разность стандартных химических потенциалов в электрических единицах; a – активность противоионов в электролите; a_m – активность противоионов в фазе мембраны.

Алгебраическая сумма потенциалов Доннана на обеих сторонах поверхности мембраны называется равновесным мембранным потенциалом E_m^p . Поскольку скачки потенциалов направлены противоположно друг другу и активности ионов в мембране близки, то

$$E_m^p = \varphi_{D_2} - \varphi_{D_1} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (1.8)$$

где φ_{D_2} и φ_{D_1} – соответственно потенциалы Доннана со стороны камеры концентрирования и обессоливания; a_2 и a_1 – соответственно активности ионов в электролитах концентрирования и обессоливания. При невысоких содержаниях ионов в электролите активности можно заменить концентрациями.

Увеличение степени разделения компонентов в процессе электродиализа повышает равновесный мембранный потенциал.

Изменение солесодержания в пограничном слое, возникающее под действием электрического тока, приводит к отклонению величины мембранного потенциала от его равновесного значения – возникает концентрационная поляризация мембраны:

$$\Delta E_m = E_m - E_m^p. \quad (1.9)$$

Величина поляризации зависит от мембранной плотности тока и солесодержания электролитов.

С учетом изменения концентрации иона в примембранных областях выражение для расчета потенциала мембраны под током в соответствии с уравнением (1.8) имеет следующий вид:

$$E_m = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_-^s}{C_+^s}; \quad (1.10)$$

$$\Delta E_m = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\left(1 + A \frac{i}{i_{\text{lim}}} \frac{C_+^o}{C_-^o} \right)}{1 - A \frac{i}{i_{\text{lim}}}} \right]. \quad (1.11)$$

Омические падения напряжения в мембранах $\Delta U_m^{\text{ом}}$ определяются их удельным поверхностным сопротивлением ρ , Ом/м² и плотностью тока i , А/м²:

$$\Delta U_m^{\text{ом}} = i\rho. \quad (1.12)$$

Удельное сопротивление мембраны снижается с увеличением концентрации электролита и влагосодержания мембранного материала. Поскольку подвижности ионов неодинаковы, электросопротивление мембраны зависит также от природы транспортируемого иона. Например, для мембраны Nafion 117 было получено уменьшение электросопротивления в ряду ионов

$$\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+.$$

Этот ряд обратен подвижности ионов в воде, исключение составляет ион H^+ , мигрирующий в электролитах с эстафетным механизмом. В мембране при высоком влагосодержании более подвижным оказывается более гидратированный ион, так как он находится на большем удалении от фиксированного заряда анкерного иона и кулоновское ион-ионное взаимодействие в этом случае слабее.

Необратимое накопление в ионообменных мембранах поливалентных ионов, имеющих малую подвижность, приводит к «отравлению» мембран, т. е. снижению их электропроводности и обменной емкости.

Вольтамперная характеристика мембраны приведена на рис. 1.3. При небольших токовых нагрузках эта зависимость носит линейный характер (область I), доминируют омические составляющие напряжения, причем сопротивления постоянны. Дальнейший ход зависимости представляет собой экспоненциальное приближение тока к величине предельного тока и резкое увеличение падения напряжения на мембране (область II).

На экспериментальных кривых предельный ток, как правило, выражен нечетко, что связано с неоднородностью поверхности, пористостью реальных мембран, наложением процессов диссоциации воды и других физико-химических процессов, ускоряющих перенос ионов через мембраны.

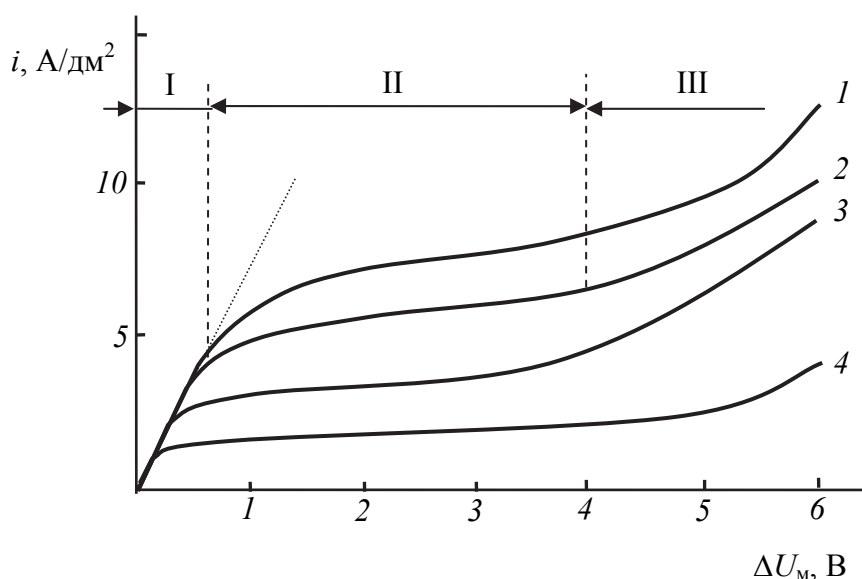


Рис. 1.3. Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Selemin AMV в растворах NaCl, перемешиваемых магнитной мешалкой. Концентрация NaCl: 1 — 0,15 М; 2 — 0,1 М; 3 — 0,05 М; 4 — 0,025 М

Анализ балансового уравнения напряжения на аппарате электродиализа показывает, что в ходе электродиализа происходит повышение затрат электроэнергии на обессоливание из-за значительного роста напряжения на аппарате (или снижения тока при проведении процесса в режиме стабилизации напряжения). Добиться экономической целесообразности процесса можно только в случае правильного выбора типа электродиализного аппарата и технологической схемы обработки потоков, а также экспериментального подбора токового режима работы мембран с учетом исходного солевого содержания обрабатываемых потоков.

Конструктивные особенности электродиализаторов подробно освещены в соответствующей литературе [1–3, 8, 10–17], там же содержатся сведения об основных принципах компоновки оборудования.

Лабораторная работа № 1

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДЫ НА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ОПРЕСНЕНИЯ

Цель работы: практическое ознакомление с основными явлениями электродиализа и аппаратурным оформлением метода; изучение технологических схем концентрирования электролитов и очистки промышленных сточных вод, основанных на явлениях селективного мембранного транспорта ионов; определение основных технологических параметров процесса электродиализа.

Оборудование и реактивы: лабораторная модель аппарата электродиализа, графитовые электроды площадью 10–12 см², источник питания постоянного тока типа Б5-47, амперметр, вольтметр, кондуктометр, рН-метр.

Ход работы

Собирают трехкамерный электролизер, выделяя анодное и катодное пространства анионообменной и катионообменной мембранами, соответственно, помещают его на магнитную мешалку. Во все отделения заливают раствор сульфата натрия указанной в задании концентрации, предварительно измерив при помощи кондуктометра его электропроводность. Собирают электрическую схему установки (рис. 1.4).

После проверки схемы преподавателем включают источник питания и проводят электролиз в течении 30–40 мин, записывая показания вольтметра с интервалом 5 мин. По окончании электролиза определяют электропроводность электролита в среднем пространстве электролизера. Рассчитывают изменение концентрации соли, выход по току и удельные затраты электроэнергии на деминерализацию. Для определения концентрации электролита следует воспользоваться справочными данными.

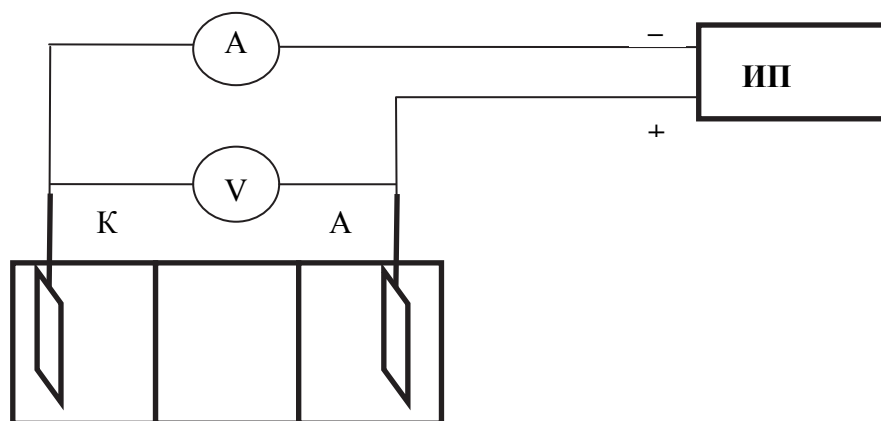


Рис. 1.4. Схема экспериментальной установки электродиализа

Технико-экономические показатели процесса рассчитывают с привлечением усредненных данных. Средний выход по току процесса обессоливания находят из соотношения

$$BT_{cp} = \frac{26,8V(C^0 - C_k)}{I_{cp}\tau}, \quad (1.13)$$

где V – объем камеры концентрирования, л; C – молярная концентрация эквивалента вещества, моль-экв/л.

Удельные затраты электроэнергии W , Вт/ч на обессоливание 1 м^3 раствора вычисляют по формуле

$$W = \frac{26,8U_{cp}V(C^0 - C_k)}{BT_{cp}} \cdot 10^3. \quad (1.14)$$

Напряжение на установке меняется в ходе процесса, поэтому для расчета W нужно по зависимости $U = f(\tau)$ графически определить его среднее значение U_{cp} .

Варианты заданий

Вариант 1. Исследовать процесс обессоливания на примере раствора, моделирующего морскую воду. Растворы для проведения опытов: 10; 20; 30 г/дм³ Na₂SO₄. Мембранная плотность тока $i_m = 0,9 \text{ А/дм}^2$, время обработки – 30 мин.

Получить зависимость напряжения на электродиализаторе от времени проведения процесса. По расчетным данным построить зависимости BT , $W = f(\tau)$, зависимость выхода по току от концентрации электролита.

Вариант 2. Изучить зависимость выхода по току процесса, напряжения на диализаторе от величины мембранной плотности тока.

Растворы для проведения опытов:

а) $5 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;

б) $1 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Мембранная плотность тока $i_m = 0,2; 0,8; 1,6 \text{ А/дм}^2$. Длительность электролиза 80, 40, 10 мин соответственно.

Получить зависимости концентрации раствора, напряжения на электродиализаторе от времени проведения процесса. По расчетным данным построить зависимости $ВТ = f(\tau)$, $W = f(\tau)$, зависимость выхода по току и напряжения от плотности тока. Условия задания могут варьироваться преподавателем.

Обработка результатов заключается в построении указанных в задании зависимостей и формулировании теоретически обоснованных выводов о характере этих зависимостей.

Контрольные вопросы

1. Сущность метода электродиализа. Области применения и перспективы использования в процессах водоподготовки, очистки сточных вод, концентрирования электролитов. 2. Устройство электродиализатора. Назначение отдельных конструктивных элементов. 3. Основные технологические параметры электродиализа (плотность тока, выход по току, напряжение, производительность, удельные энергозатраты). 4. Характеристика составляющих баланса напряжения на электродиализаторе, изменение их величин в ходе процесса. 5. Примеры технологических схем обработки растворов, базирующихся на аппаратах электродиализа. 6. Требования к растворам, поступающим на электродиализ. 7. Основные достоинства и недостатки метода электродиализа.

Лабораторная работа № 2

БАЛАНС НАПРЯЖЕНИЙ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Цель работы: практическое ознакомление с основными составляющими баланса напряжений многокамерного мембранного аппарата; изучение основных направлений снижения энергозатрат при эксплуатации электродиализных установок; получение представления о явлениях электродиализа и аппаратурном оформлении

метода; определение основных технологических параметров процесса электродиализа.

Оборудование и реактивы: трехкамерный мембранный электролизер, включающий анионообменную (МА-40) и катионообменную (МК-40) набухшие мембраны; источник питания постоянного тока типа Б5-47; амперметр; высокоомные вольтметры Б7-58-2 – 2 шт.; вольтметр стрелочный М2038; насыщенный хлор-серебряный электрод сравнения – 3 шт.; набор посуды и реактивов для отбора проб и аналитического определения содержания ионов металла в электролите; рН-метр.

Ход работы

Оценку вклада составляющих баланса напряжений в общие затраты электроэнергии на проведение процесса электродиализа проводят на примере обработки низкоконцентрированных сточных вод. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.5. Режим процесса – гальваностатический. Электроды – нержавеющая сталь, ОРТА. Суммарный объем установки равен 400 мл.

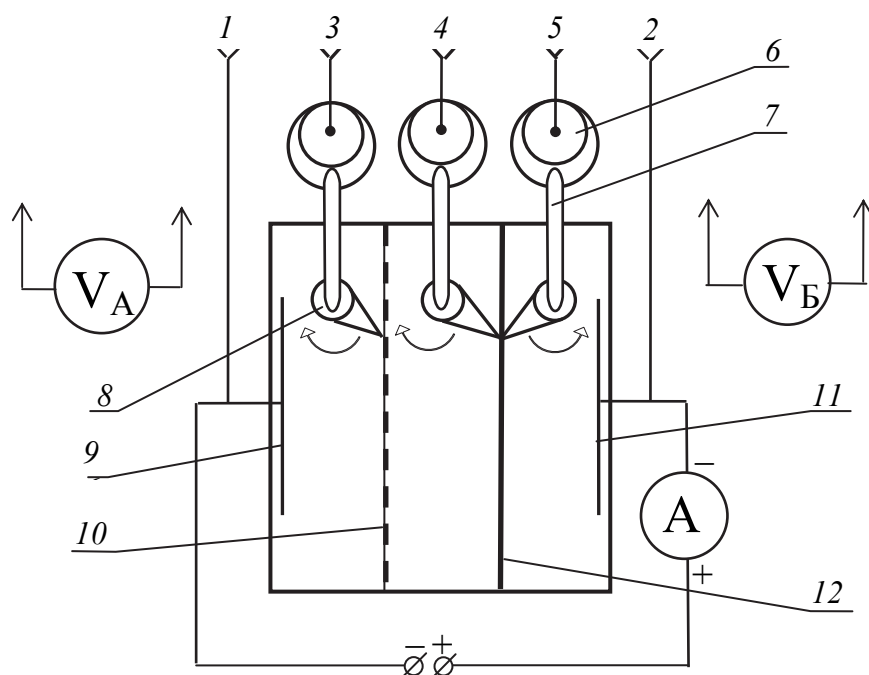


Рис. 1.5. Схема установки для определения составляющих баланса напряжений на мембранном аппарате:

1–5 – электродные выводы для подключения вольтметров; 6 – электрод сравнения; 7 – солевые мостики; 8 – капилляры Лuggина; 9 – катод; 10 – катионообменная мембрана; 11 – анод; 12 – анионообменная мембрана

Готовят указанный в задании раствор. Для приготовления можно использовать имеющиеся концентрированные отработанные электролиты нанесения гальванопокрытий. Расчеты масс навесок или объемов растворов, необходимых для приготовления раствора, проверяют у преподавателя. Полученный раствор оттитровывают, рассчитывают исходное содержание анализируемых компонентов, определяют pH.

Измеряют рабочую площадь поверхности мембран. Находят токовую нагрузку на электролизер по заданной величине мембранной плотности тока. Раствор заливают в электролизер, включают ток. Измеряют составляющие баланса напряжений.

Суммарное падение напряжения на электролизере U_{Σ} измеряют вольтметром, подсоединенным к точкам 1 и 2 схемы.

Для определения потенциалов электродов разворачивают капилляры Луггина к поверхности электродов. Потенциал катода под током E_k замеряют, подключая цифровой вольтметр V_A к выводу электрода сравнения 3 и катодному токоотводу 1. Для измерения потенциала анода E_a вольтметр V_B подключают к выводу электрода сравнения 5 и анодному токоотводу 2.

Падение напряжения в католите и катионообменной мембране (ΔU_1) определяют, подсоединив вольтметр V_A к выводам электродов сравнения 3 и 4. Падение напряжения в анолите и анионообменной мембране (ΔU_2) определяют, подсоединив вольтметр V_B к выводам электродов сравнения 4 и 5.

Разворачивают капилляры Луггина электродов сравнения 3 и 5 к мембранам, присоединяют к выводам этих электродов вольтметр и записывают его показания. Это падение напряжения в электролите средней камеры и мембранных материалах (ΔU_2).

Разворачивают капилляр электрода сравнения 4 к катионообменной мембране. Подключают вольтметр V_A к выводам электродов 3 и 4. Записывают падение напряжения на катионообменной мембране ΔU_M^k .

Разворачивают капилляр электрода сравнения 4 к анионообменной мембране. Подключают вольтметр V_B к выводам электродов сравнения 4 и 5. Записывают падение напряжения на анионообменной мембране ΔU_M^a . По полученным данным рассчитывают падение напряжения в электролитах каждой камеры лабораторной установки.

Составляющие баланса измеряют несколько раз, в соответствии с вариантом задания.

По окончании процесса определяют концентрацию целевого компонента C_k и измеряют величину pH в электролите каждой камеры. Электролизер тщательно промывают и заливают дистиллированной водой.

Варианты заданий

Вариант 1. Проследить изменение составляющих баланса напряжений и электропроводности электролита в среднем пространстве электролизера в ходе мембранного электролиза.

Растворы для проведения опыта:

а) $2 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;

б) $1 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Мембранная плотность тока 1 А/дм^2 . Время электролиза 1 ч. Определение составляющих провести не менее трех раз.

По результатам измерений составить балансовую таблицу, проанализировать вклад составляющих в суммарное напряжение на электрохимической установке и причины изменения соотношений в ходе обработки.

Вариант 2. Изучить зависимость составляющих баланса напряжения от величины мембранной плотности тока.

Растворы для проведения опыта:

а) $2 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$;

б) $1 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Мембранные плотности тока 0,1; 0,4; 0,8; 1,2; 2 А/дм^2 . Время электролиза минимально, определяется длительностью процедуры измерения составляющих баланса (5–10 мин). Измерения следует начинать с минимальных токовых нагрузок. Анализ раствора проводить не нужно.

По результатам измерений составить балансовые таблицы для каждой плотности тока, проанализировать вклад составляющих в суммарное напряжение на электрохимической установке и причины изменения соотношений при изменении мембранной плотности тока.

Контрольные вопросы

1. Сущность метода электролиза. Области применения и перспективы использования в процессах водоподготовки, очистки

сточных вод, концентрирования электролитов. 2. Общая характеристика составляющих баланса напряжения на электродиализаторе, изменение их величин в ходе процесса. 3. Электродные материалы метода. Особенности конструкций электродиализаторов в отношении организации электродных процессов. 4. Составляющие падения напряжения на мембране. Потенциал Доннана. Мембранный потенциал. 5. Поляризация мембран. 6. Падение напряжения в электролите. Изменение этой составляющей в ходе электродиализа. 7. Примеры технологических схем обработки растворов, базирующихся на аппаратах электродиализа.

2. ИОНООБМЕННАЯ ВОДОПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Ионообменная обработка сточных вод и электролитов гальванического производства основана на явлении избирательного обратимого обмена ионами между двумя фазами – фазой ионита и электролитом.

Ионитами называются вещества, которые имеют в своем составе способные к ионизации (диссоциации) функциональные группы, связанные с жестким каркасом из органических или неорганических компонентов. Первоначально явления ионного обмена изучались на природных объектах – глинах, песках, природных цеолитах, затем были синтезированы неорганические иониты на основе алюмосиликатов и органические полимерные иониты.

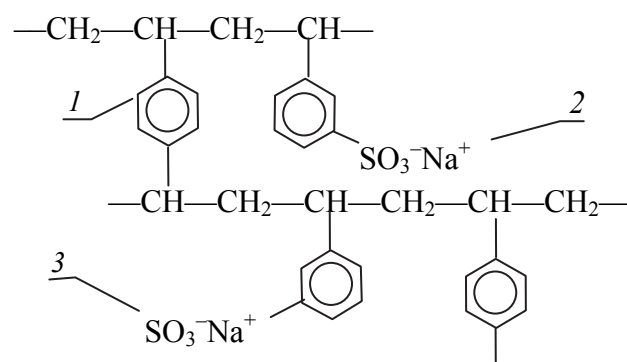
В настоящее время наибольшее технологическое применение находят синтетические органические ионообменники (ионообменные смолы). Это высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку (каркас, или матрицу) с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами.

Каркасом R синтетического ионообменника является сшитый полимер, например продукт сополимеризации стирола и дивинилбензола (рис. 2.1).

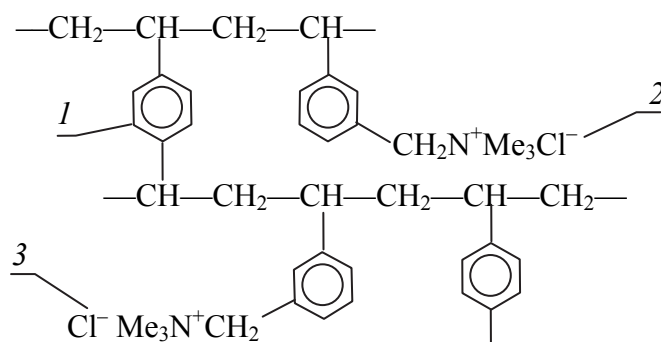
Функциональная группа состоит из закрепленного на матрице анкерного иона и противоиона. В качестве примеров функциональных групп и соответствующих ионообменных материалов можно привести следующие:

- 1) для катионообменников (в Н-форме):
 - SO_3H (сульфополистирольные смолы);
 - CO_2H (карбоксилированные полиметакрилаты);
 - PO_3H_2 (полиалкилфосфонаты);
- 2) для анионообменников (в OH-форме):
 - аммониевые основания – $\text{NR}_2\text{H}(\text{OH})$;
 - аминогруппы различной степени замещения – $\text{NH}_3(\text{OH})$, $=\text{NH}_2(\text{OH})$, $\equiv\text{NH}(\text{OH})$.

В качестве противоионов могут выступать любые катионы (для катионитов) или анионы (для анионитов). Ионит в таком состоянии называется ионитом в солевой форме.



Катионит



Анионит

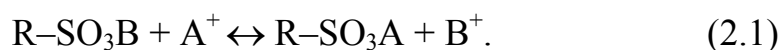
Рис. 2.1. Структура ионообменных смол на основе сополимеров стирола и дивинилбензола:

1 – полимерная матрица (каркас); 2 – противоион; 3 – анкерный ион

Пример: сульфокатионит КУ-2 в Na-форме – $R-SO_3Na$, где R – обозначение углеводородного каркаса; $-SO_3^-$ – анкерный ион функциональной группы; Na^+ – противоион.

Величина pH электролита, при которой происходит обмен ионами, зависит от константы диссоциации ионообменных групп смолы. Сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты позволяют проводить процесс при любом pH, а слабокислотные катиониты работают в щелочных и нейтральных средах, так как в кислых средах диссоциация функциональной группы подавлена. Слабоосновные аниониты пригодны для обработки кислых сред.

Процесс обмена ионами между фазой ионита и электролитом можно рассматривать как обратимую химическую реакцию



Константа равновесия этой условной реакции, характеризующая глубину протекания процесса ионного обмена, может быть записана следующим образом:

$$K = \frac{a(A)_i a(B^+)}{a(A^+) a(B)_i}, \quad (2.2)$$

где $a(A)_i$, $a(B)_i$ – соответственно активности ионов А, В в ионите; $a(B^+)$, $a(A^+)$ – соответственно активности ионов А, В в электролите.

Как и любая константа химического равновесия, константа равновесия ионного обмена зависит от температуры и *природы взаимодействующих веществ* (их термодинамических параметров). Следовательно, даже для одного и того же ионита степень заполнения различными ионами к моменту наступления состояния равновесия будет различной.

Функциональную взаимосвязь равновесной активности иона в ионите и равновесной активности иона в электролите (при постоянных температуре и давлении) называют изотермой ионного обмена. Изотермы обмена изображаются в безразмерных координатах $d_A'' - d_A$, где d_A'' – эквивалентная доля иона А в фазе ионита; d_A – эквивалентная доля иона А в электролите.

Для расчета эквивалентных долей рассматриваемого иона в растворе и в ионите нужно определить равновесные активности всех ионов, способных к участию в реакции ионного обмена. Для разбавленных растворов активности можно заменить на концентрации, в фазе ионита концентрации приводятся в молях на 1 г ионита:

$$d_A = \frac{z(A)C(A^+)}{\sum_{j=1}^n zC_j} \quad \text{или} \quad d_A'' = \frac{z(A)C(A)_i}{\sum_{j=1}^n zC_j''}, \quad (2.3)$$

где $z(A)$ – заряд иона; $C(A^+)$, $C(A)_i$ – концентрации ионов в электролите и ионите соответственно; $\sum_{j=1}^n zC_j$, $\sum_{j=1}^n zC_j''$ – суммы эквивалентных концентраций ионов, участвующих в обменной реакции для электролита и ионита, соответственно.

Отношение d_A''/d_A называют коэффициентом распределения иона А при ионном обмене K_{pA} . При $K_{pA} < 1$ ионит обеднен, а при

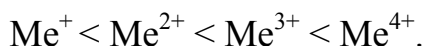
$K_{pA} > 1$ обогащен компонентом А по сравнению с раствором в состоянии равновесия.

Если в растворе содержится не один, а несколько ионов, например А и С, то селективность ионита оценивается коэффициентом селективности (избирательности) $K_{A,C}$, равным отношению коэффициентов распределения конкурирующих ионов:

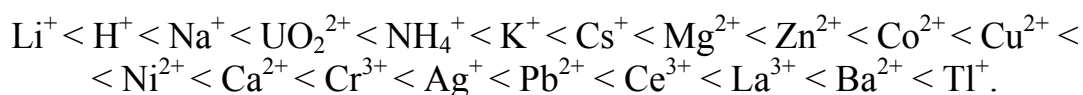
$$K_{A,C} = \frac{K_{pA}}{K_{pC}}. \quad (2.4)$$

При $K_{A,C} < 1$ ионит селективен к иону С; при $K_{A,C} > 1$ избирательно сорбируется ион А.

Как правило, ионы с большим зарядом обладают большей селективностью. Например, для катионов



Более точно оценить селективность можно по общему ряду селективности. Например, для сильнокислотных сульфокатионитов:



В литературе [1–5] приводятся ряды селективности для катионитов другого типа и для анионитов.

Разработаны, но находят ограниченное применение иониты, которые содержат ионогенные группы, имеющие высокое сродство к одному или к определенной группе ионов, а также амфолиты, в определенных условиях выступающие либо как катионит, либо как анионит. В каркас амфолитов внедрены как катионообменные, так и анионообменные функциональные группы.

Интересным приемом, позволяющим повысить эффективность ионного обмена и достичь более высоких степеней обессоливания раствора, является объединение в одну загрузку катионитов и анионитов в Н- и ОН-формах. В процессе ионного обмена катионов и анионов выделяющиеся противоионы связываются в молекулу воды и равновесие ионного обмена смещается в сторону продуктов. Такие смеси целесообразно использовать при доочистке вод и глубокой деминерализации растворов. Они находят ограниченное применение вследствие сложности регенерации комбинированной загрузки.

Очевидно, максимальное количество вещества поглощается ионитом по достижении системой равновесного состояния. В действительных проточных ионообменных установках такое состояние недостижимо, однако нужно создавать условия для приближения состояния процесса ионного обмена к равновесному.

Время достижения состояния равновесия зависит от скорости процесса ионного обмена и определяет время контакта ионита с раствором в реальных ионообменных аппаратах, а следовательно, и их конструктивные особенности.

Не рассматривая подробно вопросы кинетики ионного обмена, ограничимся качественным анализом происходящего. Процесс ионного обмена может быть представлен в виде нескольких последовательных стадий:

- 1) перенос ионов А к ионообменной функциональной группе:
 - перенос ионов из ядра потока жидкости к внешней поверхности диффузионного слоя;
 - диффузия ионов через диффузионный слой к поверхности ионита;
 - переход иона через границу раздела фаз в зерно смолы;
 - диффузия ионов внутри зерна к ионообменной функциональной группе;
- 2) химическая реакция обмена $A - B$;
- 3) перенос иона В от функциональной группы в объем раствора.

Химическая реакция ионного обмена происходит быстро и не ограничивает суммарную скорость процесса. Скорость обмена определяется диффузией в жидкости либо в зерне ионита. При низких концентрациях вещества (менее 0,003 моль/л) лимитирующим является процесс диффузии ионов через пленку жидкости (пограничный диффузионный слой), при концентрациях $\approx 0,1$ моль/л скорость процесса зависит от скорости диффузии ионов внутри зерна (гелевая кинетика).

Таким образом, ускорить процесс ионного обмена можно, оптимизируя следующие факторы: гидродинамический режим течения жидкости, концентрации активных ионов, *состав и структуру зерен ионита*.

Основными характеристиками ионитов являются:

- обменная емкость;
- селективность;

- механическая прочность;
- осмотическая стабильность;
- химическая стабильность;
- температурная устойчивость;
- гранулометрический (фракционный) состав.

Обменная емкость – важнейшая характеристика ионита. Различают следующие виды емкостных характеристик: полная, статическая и динамическая обменная емкость.

Полная обменная емкость (ПОЕ) определяется числом функциональных групп, способных к ионному обмену, в единице массы или объема воздушно-сухого (или набухшего) ионита (моль-экв/г или моль-экв/л). Она является постоянной величиной, которую указывают в паспорте ионита, и не зависит от концентрации или природы обменивающегося иона. ПОЕ может изменяться (снижаться) из-за термического, химического или радиационного воздействия. В реальных условиях эксплуатации ПОЕ уменьшается со временем вследствие старения матрицы ионита, необратимого поглощения ионов-отравителей (органики, железа и т. п.), которые блокируют функциональные группы.

Статическая (равновесная) обменная емкость (СОЕ) находится как число молей эквивалентов иона, сорбированных единицей массы или объема воздушно-сухого (или набухшего) ионита к моменту наступления равновесия реакции обмена. Единицы измерения те же, что и для ПОЕ – моль-экв/г или моль-экв/л. СОЕ зависит от вида и концентрации ионов в электролите, pH, отношения объемов ионита и раствора при измерениях. Очевидно, эта величина меньше ПОЕ вследствие термодинамических особенностей процесса ионного обмена определенного вида иона и неравнодоступности функциональных групп в объеме гранул ионита. Именно эта величина необходима для проведения расчетов технологических процессов.

Динамическая обменная емкость (ДОЕ), или емкость до «проскока» – важнейший показатель в процессах водоподготовки.

Для иллюстрации физического смысла этого понятия следует рассмотреть работу простейшей ионообменной колонки (ионитового фильтра), которая изображена на рис. 2.2, а и представляет собой цилиндрический корпус 1, в котором при помощи перфорированных пластин 2 удерживается загрузка ионита 3.

Обрабатываемый поток с исходной концентрацией сорбируемого иона $C^0(A^+)$ подается в верхнюю часть колонки и проходит через слой ионита. Если ионит находился в Н-форме, то в результате обмена в потоке раствора снижается содержание ионов A^+ и эквивалентно возрастает содержание ионов H^+ (согласно реакции (2.1)). В процессе работы колонки в объеме загрузки можно выделить три зоны (рис. 2.2, а):

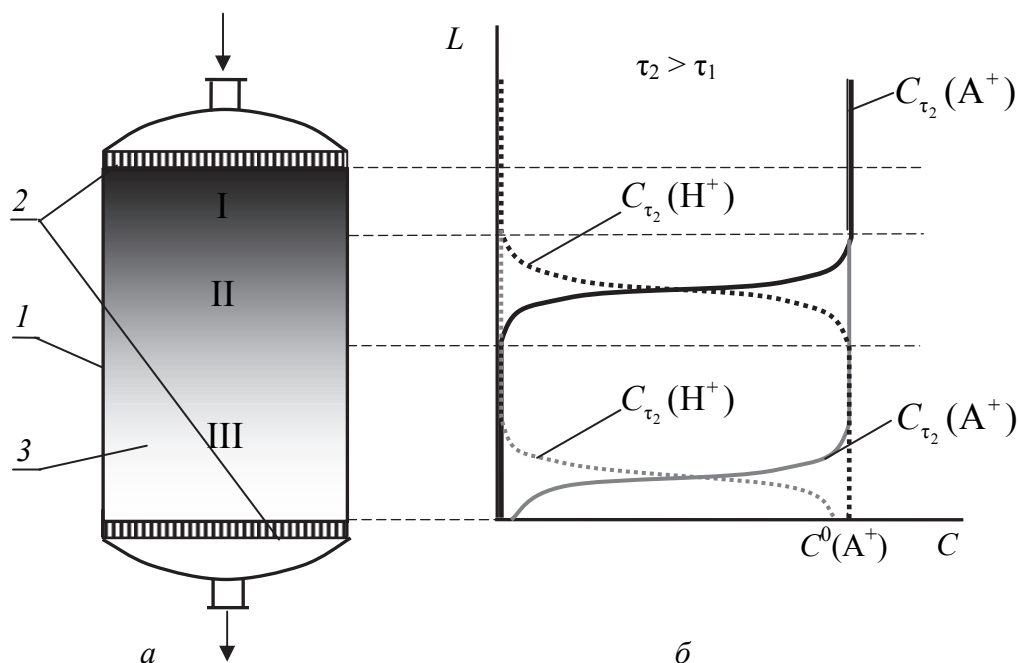


Рис. 2.2. Простейшая ионообменная колонка (а) и распределение концентраций ионов в электролите по длине колонки (б):
1 – корпус; 2 – перфорированные перегородки; 3 – ионит

- 1) ионит, полностью насыщенный сорбируемым ионом, – область I;
- 2) зона реакции, или фронт обмена – область II;
- 3) ионит в Н-форме, находящийся в контакте с раствором, который не содержит сорбируемые ионы – область III.

Распределение эквивалентных концентраций ионов A^+ и H^+ в колонне в процессе ионного обмена (в моменты времени τ_1 и τ_2 , причем $\tau_2 > \tau_1$) изображено на рис. 2.2, б.

В процессе ионного обмена фронт обмена спускается все ниже и ниже и по истечении некоторого времени τ_n достигнет выхода из колонки – наблюдается «проскок» ионов. Это происходит, как правило, задолго до полного насыщения ионита. Количество ионов,

сорбированных за это время ионитом, отнесенное к единице его массы или объема, называется динамической обменной емкостью. Рассмотрим зависимость концентрации ионов в фильтрате от времени ионного обмена (рис. 2.3). Если скорость потока электролита постоянна, величины на оси X пропорциональны объему раствора, пропущенному через ионит за время ионного обмена.

В течение небольшого начального промежутка времени (область I) на выходе не фиксируются ни ионы A^+ , ни ионы H^+ , так как происходит вытеснение воды, заполнявшей промежутки между зернами ионита.

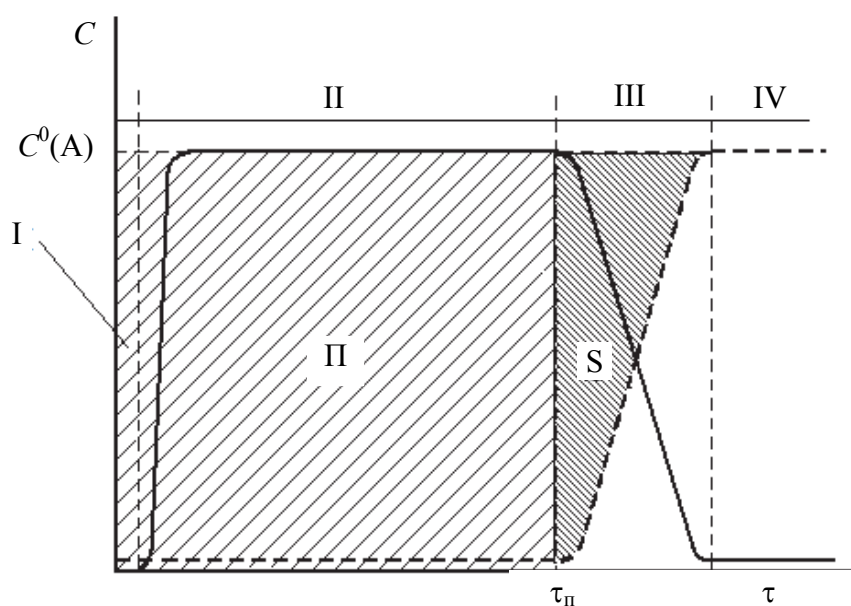


Рис. 2.3. Зависимость концентрации ионов в фильтрате от времени ионного обмена

Далее концентрация продуктов обмена — ионов H^+ — резко возрастает, достигая значения исходной концентрации сорбируемых ионов. Эта концентрация остается постоянной (область II) до тех пор, пока фронт обмена не достигнет нижних частей колонки. Этот момент времени соответствует **точке «проскока»** сорбируемых ионов в фильтрат. Количество поглощенных ионов, эквивалентное площади прямоугольника Π (произведение концентрации исходного раствора на его объем, пропущенный через колонку до точки «проскока»), отнесенное к объему ионита, называется динамической обменной емкостью (ДОЕ). В типовых процессах водоподготовки ДОЕ обычно не превышает 0,4–0,7 ПОЕ.

В области III концентрация ионов A^+ повышается до уровня, соответствующего концентрации ионов в исходном растворе, и эквивалентно снижается концентрация ионов H^+ . Далее (область IV) концентрации растворов на входе и на выходе колонки равны, ионит не работает, так как достигается его полное насыщение и «проскок» ионов в фильтрат составляет 100%.

Количество поглощенных ионов, соответствующее полному насыщению ионита, равно сумме ДОЕ и площади заштрихованной фигуры над S-образной кривой рис. 2.3. Это количество называется полной динамической обменной емкостью (ПДОЕ).

Динамическая обменная емкость зависит от характеристик ионита и условий фильтрации, т. е. от конструкции установки и скорости потока. Следовательно, эти же параметры определяют длительность работы ионообменной колонны (ионитового фильтра) до регенерации.

Подробно эта взаимосвязь, а также основы выбора и расчета схемы ионообменных установок приводятся в учебнике [1].

Селективность – способность избирательно сорбировать ионы из растворов сложного состава. Селективность зависит от типа ионогенных групп, числа поперечных связей матрицы ионита, размера пор и состава раствора. Для большинства ионитов селективность невелика, однако разработаны специальные образцы, имеющие высокую способность к извлечению определенных ионов.

Механическая прочность показывает способность ионита противостоять механическим воздействиям. Иониты проверяются на истираемость в специальных мельницах или по весу груза, разрушающего определенное число частиц. Все полимеризационные иониты имеют высокую прочность. У поликонденсационных она существенно ниже. Увеличение степени сшивки полимера повышает его прочность, но ухудшает характеристики ионного обмена.

Осмотическая стабильность. Наибольшее разрушение частиц ионитов происходит при изменении характеристик среды, в которой они находятся. Поскольку все иониты представляют собой структурированные гели, их объем зависит от солевого содержания, pH среды и ионной формы ионита. При изменении этих показателей объем зерна меняется. Если набухший ионит перенести в какой-либо концентрированный раствор, то вследствие осмоти-

ческих явлений вода (растворитель) будет переходить в электролит. Влагосодержание, а следовательно, и объем зерна ионита будет уменьшаться. Однако это изменение происходит не одновременно, а по мере выравнивания концентраций в «новом» растворе по объему зерна. Поэтому внешний слой сжимается или расширяется быстрее, чем ядро частицы; возникают большие внутренние напряжения и происходит откалывание верхнего слоя или раскалывание всего зерна. Это явление называется «осмотический шок».

Каждый ионит способен выдерживать определенное число циклов таких изменений характеристик среды. Это называется его осмотической прочностью, или стабильностью. Наибольшее изменение объема происходит у слабокислотных катионитов. Наличие в структуре зерен ионита макропор увеличивает его рабочую поверхность, ускоряет процесс изменения объема частицы и дает возможность «дышать» отдельным слоям. Поэтому лучшей осмотической стабильностью обладают сильнокислотные катиониты макропористой структуры, худшей – слабокислотные катиониты.

Осмотическая стабильность определяется как количество целых зерен, отнесенное к общему первоначальному их числу, после многократной (150 раз) обработки навески ионита попеременно в растворе кислоты и щелочи с промежуточной отмывкой обессоленной водой.

Химическая стабильность. Все иониты обладают определенной стойкостью к растворам кислот, щелочей и окислителей. Все полимеризационные иониты имеют большую химическую стойкость, чем поликонденсационные. Катиониты более стойки, чем аниониты. Среди анионитов слабоосновные устойчивее к действию кислот, щелочей и окислителей, чем сильноосновные.

Температурная устойчивость катионитов выше, чем анионитов. Слабокислотные катиониты работоспособны при температуре до 130°C, сильнокислотные типа КУ-2-8 – до 100–120°C, а большинство анионитов – не выше 60°C, максимум 80°C. При этом, как правило, Н- или ОН-формы ионитов менее стойки, чем солевые.

Фракционный состав. Синтетические иониты полимеризационного типа производятся в виде шарообразных частиц размером в диапазоне от 0,3 до 2,0 мм. Поликонденсационные иониты выпускаются в виде дробленых частиц неправильной формы

размером 0,4–2,0 мм. Стандартные иониты полимеризационного типа имеют размер от 0,3 до 1,2 мм. Средний размер полимеризационных ионитов составляет от 0,5 до 0,7 мм (рис. 2.4).

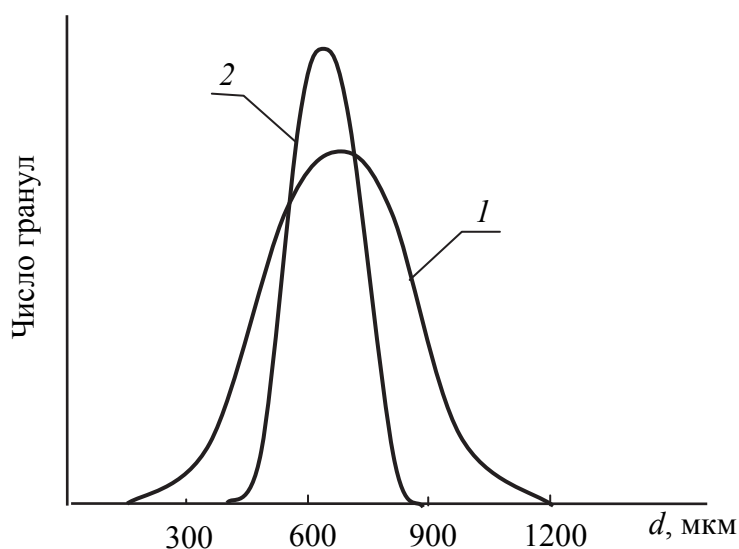


Рис. 2.4. Фракционный состав ионитов:
1 – обычный ионит; 2 – моносферный ионит

Коэффициент размерной неоднородности не превышает величины 1,9. Этим обеспечивается приемлемое гидравлическое сопротивление слоя. Процесс обработки растворов в ионитовых фильтрах периодического действия различной конструкции складывается из следующих основных последовательно выполняемых операций: фильтрование, взрыхление фильтрующего слоя, регенерация ионита, отмывка. Взрыхление фильтрующего слоя преследует цель снижения гидравлического сопротивления загрузки и удаления расколотых зерен ионита. Регенерация ионитов – процесс, обратный процессу ионного обмена, возвращает ионит в исходное состояние, обеспечивая его многократное использование. Регенерация катионитов проводится, как правило, растворами сильных кислот (HCl , H_2SO_4) с концентрацией ≈ 5 н., для анионитов применяют ≈ 3 н. сильные основания (NaOH). Регенерат содержит в *сконцентрированном* виде все компоненты, сорбированные ионитом в рабочий период, и может быть направлен на утилизацию ценных компонентов (например, селективное извлечение ионов металла) либо на станцию обезвреживания сточных вод.

Отмывка ионита от кислоты или щелочи (от регенерирующего раствора) проводится с целью обеспечения нормального режима ионного обмена для первых порций растворов, поступающих на ионитовый фильтр в следующем ионообменном цикле.

Создавая различные схемы движения потоков через ионообменные смолы, можно реализовать:

- утилизацию Cu, Ni, Ag и др. из промывных вод и других низкоконцентрированных сточных вод при содержании их менее 0,1 моль/л;

- глубокую деминерализацию сточных вод предприятия и возврат их в производство;

- умягчение воды для питания паросиловых установок;

- снижение солесодержания на станциях водоподготовки;

- обезвреживание растворов токсичных компонентов с последующим их концентрированием и нейтрализацией;

- концентрирование локальных сточных вод гальванических операций и возврат их в производство;

- регенерацию или очистку рабочих электролитов за счет селективного удаления примесных катионов или анионов ионитами, химически инертными в обрабатываемом растворе.

Описание конструктивных особенностей аппаратов, примеры организации технологических схем обработки растворов приводятся в учебнике [1] и другой справочной и специальной литературе [2–7].

Лабораторная работа № 3

ИЗУЧЕНИЕ ЕМКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

ИОНИТА МЕТОДОМ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА

Цель работы: ознакомление с процессами ионного обмена ионизированных веществ ионообменными смолами; определение обменных характеристик ионита методом ограниченного объема; выявление зависимости эффективности процесса от условий его реализации (количественного и качественного состава растворов, pH, времени ионного обмена или регенерации).

Оборудование и реактивы: стакан емкостью 0,5 дм³ – 3 шт., стеклянная палочка, мерный цилиндр, магнитная мешалка, набухший ионит (КУ-2 в Н-форме), реактивы и посуда для химического анализа раствора.

Ход работы

Выполнение работы сводится к проведению циклов фильтрации-регенерации колонны, определению изменения концентраций ионов в электролите в ходе процесса, расчету численных характеристик процессов ионного обмена ионов: обменной емкости, коэффициента распределения и коэффициента селективности, коэффициента регенерации (восстановления емкости) и коэффициента концентрирования. Задачи того или иного опыта сформулированы в соответствующем варианте задания.

Во всех случаях перед выполнением работы рассчитывают объем набухшего ионита, необходимый для полного извлечения целевого компонента из указанного в задании объема раствора.

Для этого находят вначале количество сорбируемого компонента A $n_3(A)$ (моль-экв/л), содержащееся в обрабатываемом растворе.

$$n_3(A) = \frac{C^0(A)V}{M_3(A)}, \quad (2.5)$$

где $C^0(A)$ – концентрация сорбируемых ионов, г/дм³; V – объем электролита, дм³; $M_3(A)$ – молярная масса эквивалента сорбируемого компонента, г/моль-экв.

Определяют объем воздушно-сухого ионита, необходимого для ионного обмена $V_{\text{с}}$, мл:

$$V_{\text{сух}}^{\text{и}} = \frac{n_3(A) \cdot 10^6}{\text{СОЕ}}, \quad (2.6)$$

где СОЕ – статическая обменная емкость ионита, моль-экв/м³. Обменная емкость сульфокислотного катионита КУ-2 – 1600 моль-экв/м³ [2].

Объем набухшего ионита $V_{\text{наб}}^{\text{и}}$, мл вычисляют по формуле

$$V_{\text{наб}}^{\text{и}} = V_{\text{сух}}^{\text{и}} (1 + \alpha), \quad (2.7)$$

здесь α – коэффициент увеличения объема при набухании ($\alpha = 0,3$ для КУ-2 [2]).

Если электролит многокомпонентный и ставится задача параллельного извлечения ионов нескольких видов, отличающихся коэффициентом селективности, определение объема ионита проводится по их суммарной эквивалентной концентрации в исходном растворе.

Отмеривают рассчитанное количество ионита и переносят в стакан, установленный на магнитной мешалке.

Для определения статической обменной емкости в стакан с ионитом заливают точный объем исходного раствора, включают мешалку и с интервалом 2–4 мин (в начале процесса – чаще) отбирают пробы для анализа раствора на содержание сорбируемого компонента.

Время проведения ионного обмена составляет 30 мин или до тех пор, пока результаты трех последних анализов не будут одинаковы, что свидетельствует об установлении равновесия ионит – раствор. После построения зависимости $C = f(\tau)$ находят остаточную концентрацию $C_{\text{ост}}(A)$, г/дм³, по которой и рассчитывают статическую обменную емкость COE, моль-экв/м³:

$$\text{COE} = \frac{V(C^0(A) - C_{\text{ост}}(A)) \cdot 10^6}{M_{\text{э}} V_{\text{наб}}^{\text{и}}}. \quad (2.8)$$

Для определения коэффициента регенерации и коэффициента концентрирования выполняют следующие операции.

После проведения ионного обмена раствор с остаточной концентрацией вещества сливают с ионита, ионит промывают небольшим количеством дистиллированной воды $V_{\text{пр}}$, мл:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{H}_2\text{O}} = 2V_{\text{наб}}^{\text{и}} \quad (2.9)$$

и заливают регенерирующим раствором такого же объема $V_{\text{р}}$, мл:

$$V_{\text{р}} = 2V_{\text{наб}}^{\text{и}}. \quad (2.10)$$

В качестве регенерирующего раствора для катионитов используют растворы HCl или H₂SO₄ с массовой концентрацией 7–10%, для анионитов – 3–5%-ный раствор NaOH.

Длительность процесса регенерации составляет 20 мин, в ходе регенерации анализируют раствор и получают временные зависимости концентрации десорбируемого компонента. Необходимо отметить, что концентрация регенерата значительно выше, чем исходного раствора. Это следует учесть при подборе условий титриметрического анализа регенерата.

По окончании регенерации концентрированный раствор сливают в отдельный стакан и определяют конечную концентрацию

регенерата $C_{\text{рег}}(\text{A})$. Ионит промывают дистиллированной водой объемом $V_{\text{пр}}$. Промывную воду сливают в тот же стакан, что и регенерат.

Отработанный ионит переносят в отдельную емкость для хранения и заливают избыточным объемом регенерирующего раствора.

По полученным данным рассчитывают коэффициент концентрирования, коэффициент регенерации, коэффициент восстановления емкости ионита.

Коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$ показывает, во сколько раз с помощью ионного обмена удалось сконцентрировать исходный электролит:

$$K_{\text{конц}} = \frac{C_{\text{рег}}(\text{A})}{C^0(\text{A})}. \quad (2.11)$$

В действительности коэффициент концентрирования часто рассчитывается с учетом суммарного объема технологических растворов, используемых при регенерации

$$K_{\text{конц}} = \frac{C_{\text{рег}}(\text{A})V_{\text{р}}}{(V_{\text{пр}} + V_{\text{р}})C^0(\text{A})}. \quad (2.12)$$

Коэффициент регенерации $K_{\text{рег}}$ показывает, какая доля функциональных групп ионита, задействованных в процессе ионного обмена, перешла в исходную (водородную или солевую) форму:

$$K_{\text{рег}} = \frac{C_{\text{рег}}(\text{A})(V_{\text{пр}} + V_{\text{р}})}{\text{COE} \cdot V_{\text{наб}}^{\text{и}}}, \quad (2.13)$$

где COE – обменная емкость ионита, определенная по данным ионного обмена, предшествующей регенерации, моль-экв/мл.

При циклировании процессов фильтрации-регенерации вычисляют коэффициент восстановления емкости:

$$K_{\text{в.е.}} = \frac{\text{COE}^i}{\text{COE}^{i-1}}, \quad (2.14)$$

где COE^i – обменная емкость ионита, определенная в i -м цикле ионного обмена; COE^{i-1} – обменная емкость ионита, определенная в предшествующем цикле ионного обмена.

Варианты заданий

Вариант 1. Определить статическую обменную емкость ионита КУ-2. Растворы для проведения опытов:

- а) $2 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, объем раствора 250 мл;
- б) $5 \text{ г/дм}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$, объем раствора 300 мл.

Вариант 2. Определить влияние ионного состава раствора на статическую обменную емкость ионита КУ-2. Оценить коэффициент селективности ионита по отношению к определяемым ионам. Провести однократную регенерацию ионита, рассчитать коэффициент регенерации.

Растворы для проведения опытов:

- а) $5 \text{ г/дм}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5; 1,5; 3 \text{ г/дм}^3 \text{ MgSO}_4$;
- б) $2 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 1; 5; 10 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$;
- в) $2 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,5; 1,5; 3 \text{ г/дм}^3 \text{ MnSO}_4$.

Объем раствора 250 мл.

Вариант 3. Проследить влияние кислотности раствора и исходной концентрации меди на величину COE ионита КУ-2 по ионам Cu^{2+} . Построить изотерму ионного обмена Cu^{2+} .

Растворы для проведения опытов:

- 2; $5 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 1; 5; 10 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Объем раствора 200 мл.

Во всех вариантах лабораторной работы объемы и концентрации обрабатываемых растворов могут быть изменены.

Контрольные вопросы

1. Общая характеристика ионитов (марки, типы, насыпная плотность, влажность, допустимая рабочая температура, функциональные группы, ионная форма, обменные характеристики).
2. Строение ионообменных смол.
3. Основы термодинамики ионного обмена.
4. Термодинамические характеристики ионообменных смол.
5. Поглотительная способность ионитов.

Лабораторная работа № 4 ИОНООБМЕННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Цель работы: ознакомление с процессами ионного обмена ионизированных веществ ионообменными смолами; определение обменных характеристик ионита методом потока; выявление

зависимости эффективности процесса от условий его реализации (состава растворов, скорости потока, геометрических параметров слоя ионообменника и др.); получение представления об аппаратном оформлении метода.

Оборудование и реактивы: лабораторные ионообменные колонки разного диаметра ($d_1 = 1,0$ см, $d_2 = 1,5$ см); стакан емкостью $0,5$ дм³, стеклянная палочка, мерный цилиндр, набухший ионит (КУ-2 в Н-форме), реактивы и посуда для химического анализа раствора.

Ход работы

Выполнение работы сводится к проведению процесса ионного обмена ионов в режиме непрерывного потока электролита через слой ионита, определению времени «проскока» ионов, расчету динамической обменной емкости и полной динамической обменной емкости. Задачи того или иного опыта сформулированы в соответствующем варианте задания.

Перед выполнением лабораторной работы рассчитывают объем набухшего ионита $V_{\text{наб}}^{\text{и}}$, необходимый для полного извлечения целевого компонента из указанного в задании объема раствора. Расчет объема ионита ведут с учетом действительной концентрации ионов сорбируемого компонента в обрабатываемом растворе, которую определяют титриметрически *до начала* опыта.

Методика расчета приведена в лабораторной работе № 3.

Пустую ионообменную колонку промывают дистиллированной водой и закрепляют на штативе.

Отмеривают расчетное количество ионита и переносят в колонку в виде взмученной суспензии. Ионит в колонке следует уплотнить, пропуская через него дистиллированную воду. В дальнейшем при выполнении лабораторных опытов нельзя допускать осушения и расслаивания ионита, так как это негативно сказывается на распределении потоков раствора в объеме ионита и может привести к заниженным значениям емкостных характеристик материала. Если по заданию нужно менять скорость потока раствора через ионит, следует *до начала* опыта, на дистиллированной воде, оценить максимальную скорость и возможности ее изменения.

Выход ионообменной колонки подсоединяют к нижнему патрубку проточной гильзы электродного блока кондуктометра, из которой фильтрат через верхний патрубок сливается в стакан.

Измеряют электрическую проводимость дистиллированной воды и рабочего раствора.

Промывают ионит дистиллированной водой до тех пор, пока значение электропроводности фильтрата не станет равным проводимости воды. Сливают воду из колонки, оставляя слой около 5 мм над уровнем ионита.

Начиная с момента подачи раствора с интервалом в 30–60 с записывают показания кондуктометра. Опыт продолжают до тех пор, пока электропроводность фильтрата не станет равной электропроводности исходного рабочего раствора.

Далее на вход подают рабочий раствор, стараясь не взмучивать ионит и поддерживать уровень раствора над ионитом постоянным.

В ходе опыта необходимо также определить объемный расход раствора (мл/мин) и скорость потока (м/ч). Для этого мерным цилиндром определяют объем фильтрата за некоторый промежуток времени (1–5 мин). Скорость потока электролита рассчитывают по формуле

$$v = \frac{\Delta V}{S \Delta \tau}, \quad (2.15)$$

где S – площадь поперечного сечения слоя ионита, см^2 .

По окончании ионного обмена проводят регенерацию ионита, подавая в колонку 10%-ный раствор соляной кислоты с возможно меньшей скоростью. Объем регенерирующего раствора в три раза больше объема ионита. Титруют полученный регенерат и рассчитывают коэффициент регенерации ионита и коэффициент концентрирования компонента.

Например: если подвижности ионов, участвующих в ионном обмене, отличаются незначительно, для определения точки проскока необходимо использовать химические аналитические методы.

В конической колбе для титрования готовят смесь реактивов, необходимую для аналитического определения концентрации сорбируемого иона (только *без* пробы), в которую вносят 1–2 капли титранта (минимум, необходимый для придания смеси окраски, характерной для перетитрованного раствора).

Для определения динамической обменной емкости (емкости ионита до «проскока» сорбируемого компонента в элюат) на слой ионита, помещенного в модельную ионообменную колонку,

подают исходный раствор и записывают время начала опыта. Элюат, вытекающий из раствора с **постоянной и определенной** скоростью v , см/мин, собирается в подготовленную колбу для титрования.

Точка «проскока» фиксируется по изменению окраски раствора в колбе (на окраску недотитрованного раствора) и соответствует моменту появления «на выходе» сорбируемых ионов.

Записывают время проскока $\tau_{\text{пр}}$. Следует учесть, что при большом исходном объеме обрабатываемого раствора разбавление содержимого в колбе для титрования может помешать точности эксперимента, поэтому нужно приготовить две такие колбы и следить за движением окрашенного фронта обмена по высоте колонки.

По полученным данным рассчитывают динамическую обменную емкость ДОЕ, моль-экв/м³:

$$\text{ДОЕ} = \frac{C^0(A)v\tau_{\text{пр}} \cdot 10^3}{SM_3 V_{\text{наб}}^{\text{и}}}. \quad (2.16)$$

После ионного обмена промывают ионит дистиллированной водой и подают на слой ионита регенерирующий раствор.

Регенерацию ионита проводят пропусканием минимального объема регенерирующего раствора сквозь слой ионита с минимальной скоростью. Время регенерации должно составлять не менее 15 мин в динамическом режиме. Объемы промывной воды и регенерирующего раствора те же, что и для статического режима регенерации.

Варианты заданий

Вариант 1. Оценить влияние геометрических параметров ионообменного слоя (диаметра поперечного сечения цилиндрической загрузки, высоте загрузки) на обменные характеристики ионита. В данном варианте ДОЕ ионита следует определить по поглощению ионов из раствора одного и того же состава в двух колонках разного диаметра (1,0 и 1,5 см) или в колонке диаметром 1,0 см, но при увеличенной вдвое высотой загрузки (и, соответственно, в 2 раза большим объемом обрабатываемого электролита).

Раствор для проведения опыта:

750 мг/дм³ NiSO₄ · 7H₂O. Объем раствора 2 л.

Вариант 2. Установить влияние скорости потока раствора на динамические обменные характеристики ионита КУ-2.

Раствор для проведения опыта:

500 мг/дм³ CuSO₄ · 5H₂O. Объем раствора 2 л.

Контрольные вопросы

1. Основные кинетические стадии процесса ионного обмена. Способы интенсификации процесса ионного обмена. 2. Конструкции и режимы работы ионообменных аппаратов. 3. Примеры технологических схем ионообменной обработки растворов. 4. Расчет технологических параметров ионообменной колонны заданной производительности для извлечения ионов цветных металлов из низкоконцентрированных растворов.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СТОЧНЫХ ВОД

Процессы электрохимической обработки сточных вод разработаны для очистки от токсичных неорганических примесей (цианиды, роданиды, амины, сульфиды), а также для удаления трудноокисляющихся органических соединений (спирты, нитросоединения, азокрасители, меркаптаны и др.). В процессах электрохимического окисления вещества, находящиеся в сточных водах, полностью распадаются с образованием CO_2 , NH_3 и воды или образуют более простые и нетоксичные вещества, которые можно удалять другими методами.

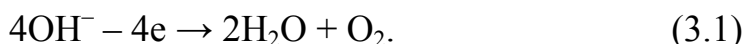
В качестве анодов используют нерастворимые материалы: графит, магнетит, оксиды свинца, марганца, рутения, иридия, которые в индивидуальном виде или в смеси с диоксидом титана наносят на титановую основу (ОРТА и др.). Достаточно редко, ввиду дороговизны материала, применяют платину или платинированный титан (ПТА). Катоды изготавливают из материалов, обеспечивающих длительный срок службы: молибден, графит, нержавеющая сталь, а также другие стали, покрытые молибденом, вольфрамом или их сплавами.

Процесс проводят в электролизерах различного конструктивного исполнения: с разделением электродных пространств и без разделения.

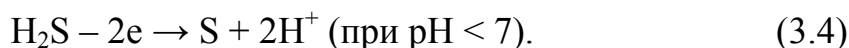
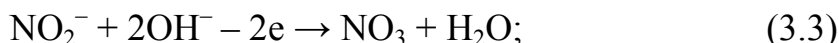
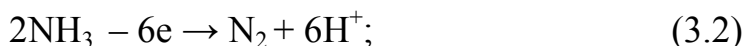
Реакции электрохимического окисления и восстановления включают в себя широкий круг процессов – от осаждения металлов до сложных превращений, лежащих в основе органического синтеза. Механизмы анодного окисления и восстановления, следовательно, и продукты реакции, зависят от материала электродов, температуры и состава электролита (кислотности среды, наличия посторонних веществ ионного или молекулярного типа (ингибиторов, катализаторов и др.)).

Рассмотрим наиболее распространенные реакции окисления неорганических веществ в отсутствие компонентов, влияющих на ход процесса. В таких условиях окисление может происходить либо при непосредственном электродном разряде частицы, либо при окислении ее в объеме электролита активными формами кислоро-

да, образующимися на аноде при окислении молекул воды или ионов OH^- :



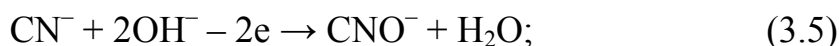
Аммиак (NH_3), нитриты (NO_2^-), сероводород (H_2S) в анодной камере разрушаются в соответствии с реакциями:



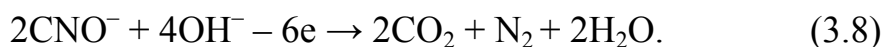
В нейтральных и щелочных средах сульфиды окисляются, как правило, до сульфат-анионов.

Сточные воды, содержащие цианиды, образуются на предприятиях машиностроения, черной и цветной металлургии, химической промышленности и др. В состав вод кроме простых цианидов (KCN , NaCN) входят комплексные соединения цинка, меди, никеля, других металлов, концентрация которых колеблется от 10 до 600 мг/л, при pH сточной воды 8–12. Эти комплексы достаточно устойчивы и затрудняют реагентную очистку сточных вод.

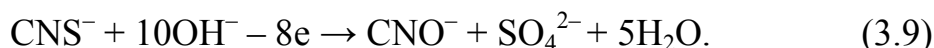
Цианид-ионы (CN^-) или комплексные ионы цианидов ($[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ и др.) в процессе анодной обработки распадаются с образованием неустойчивых цианат-анионов:



Электрохимическое окисление CNO^- может быть проведено с образованием безопасных продуктов:

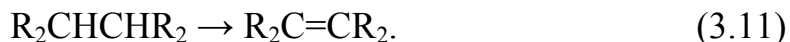


Роданид-ионы разрушаются по схеме:

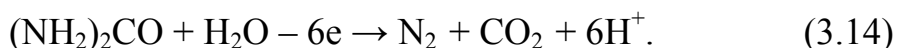
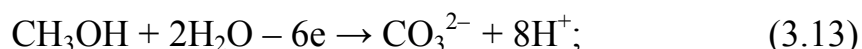
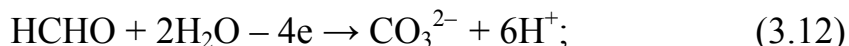


Сведения по анодному окислению различных органических веществ позволяют определить возможность применения электрохимического способа для глубокой деструкции трудноокисляемых органических соединений. При переходе электронов из органических соединений на анод обычно возрастает число и кратность

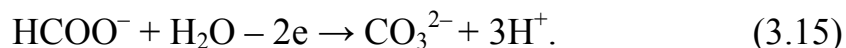
кислородсодержащих связей (C–O, N–O, S–O и т. п.), либо уменьшается число водородсодержащих связей (C–H, N–H, S–H и т. п.), например:



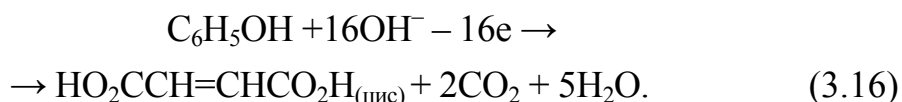
Разрушение формальдегида (HCHO), метилового спирта (CH₃OH), карбамида ((NH₂)₂CO) происходит до нетоксичных веществ в соответствии со следующими реакциями:



Образующиеся в ходе реакций промежуточные продукты (HCOO[–] и др.) также разлагаются:



Деструкция фенолов при анодной обработке происходит с образованием неопасного продукта – малеиновой кислоты:



На анодах с высоким перенапряжением выделения кислорода могут образовываться пассивирующие пленки полифенола, промежуточными продуктами окисления также могут быть бензохиноны, окрашивающие раствор в коричневый цвет, и др. При полном окислении фенолов конечными продуктами являются углекислый газ и вода.

Интенсификации процесса окисления способствует введение в обрабатываемую воду хлорид-ионов. При этом к рассматриваемым выше реакциям выделения кислорода, а также окисления компонентов электролита добавляется реакция окисления хлорид-ионов. В сильноокислых средах на аноде образуется газообразный хлор, который выделяется в атмосферу, оказывая слабое активизирующее действие на обрабатываемую воду:



В слабоокислой, нейтральной и щелочной средах хлор диспропорционирует с образованием, в зависимости от pH, хлорноватистой кислоты или гипохлорит-аниона:



При продолжительном электролизе таких растворов образуются соединения хлора с более высокими степенями окисления:



Тогда как термин **«активный хлор»** включает в себя *молекулярный и атомарный хлор, хлорноватистую кислоту и гипохлориты*.

Соотношение содержания различных форм хлора в воде в зависимости от рН приведены на рис. 3.1.

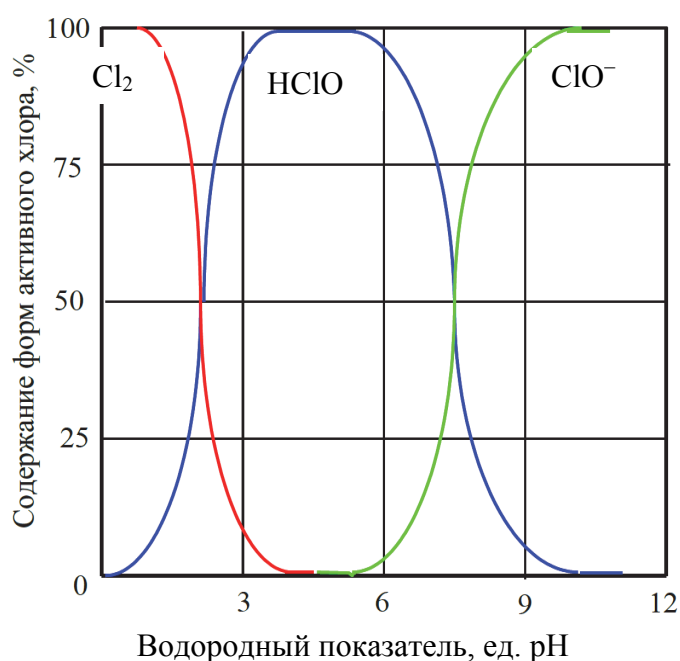
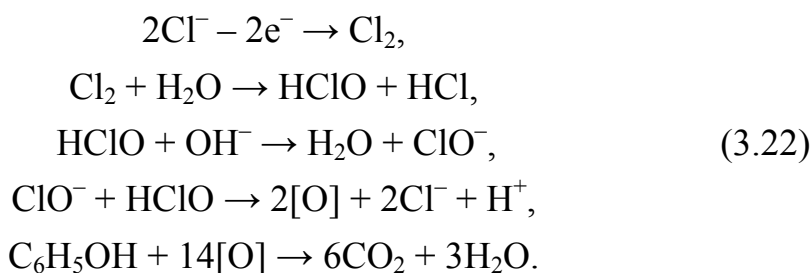


Рис. 3.1. Соотношение различных форм хлора в воде в зависимости от рН

В чистых растворах реакция разложения гипохлоритов сопровождается образованием хлоратов, причем образование кислорода в результате разложения HClO термодинамически менее вероятно, чем такой же процесс разложения ClO^- . Наиболее активны области с близким содержанием хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона, для которых характерен процесс:



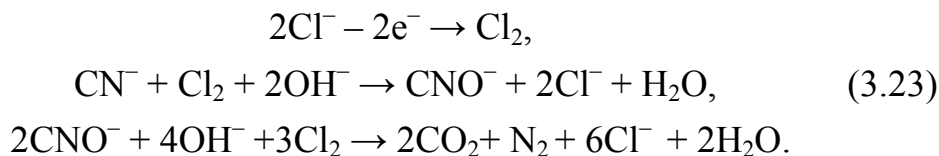
Например, окисление фенолов в присутствии хлоридов в сточной воде протекает по схеме:



В этом случае процесс окисления характеризуется меньшими затратами электроэнергии и более высокими скоростями.

Электродный материал должен обеспечивать высокий выход по току окисления хлоридов. Достаточно эффективно работает графит, хотя гораздо лучшими характеристиками обладают оксидные электродные материалы на титановой основе, например, ОРТА.

С другой стороны, разрушение цианидов в присутствии хлоридов может протекать с участием **активного хлора**. В упрощенном виде реакции можно записать так:



В растворах после обработки содержится остаточный активный хлор в концентрациях до 300 мг/л, который должен быть удален на последующих стадиях очистки воды.

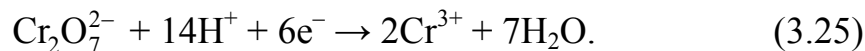
Катодное восстановление применяют для удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов с получением осадков и дальнейшей их утилизацией, а также для перевода загрязняющего компонента в менее токсичные соединения или в легковыводимую из воды форму (осадок, газ).

Катодное восстановление металлов происходит по схеме



При этом, чем ниже концентрация иона металла и выше кислотность среды, тем меньше выход по току целевого продукта и, соответственно, выше удельные энергозатраты на обработку сточных вод. Очистку сточных вод от ионов Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} проводят на катодах, состоящих из смеси угольного и сернистого порошков в соотношении С:С от 80:20 до 20:80 при $\text{pH} < 7$ и плотности тока 2,5 А/дм². Осаждение этих ионов происходит в виде нерастворимых сульфидов или гидросульфидов, отделяемых механически.

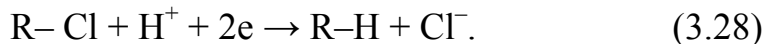
Катодное восстановление соединений шестивалентного хрома до соединений Cr (III) эффективно в растворах с содержанием исходного компонента не менее 1 г/л, оптимальное значение pH равно 2, катодная плотность тока 0,2–2 А/дм². При этом на катоде протекает следующая реакция:



Примером реакции, обеспечивающей удаление загрязнения в газовую фазу, является очистка от нитрата аммония. При восстановлении нитрата аммония на графитовом электроде он превращается в нитрит аммония, который разлагается при нагревании до элементарного азота:



Катодное восстановление органических соединений заключается в снижении числа и кратности кислородсодержащих связей (C–O, N–O, S–O и т. п.), либо увеличении числа водородсодержащих связей (C–H, N–H, S–H). Это наблюдается при катодном восстановлении альдегидов и кетонов до спиртов и углеводов. Потеря атома галогена снижает токсичность галогензамещенных органических веществ:



Повышенную токсичность органических соединений связывают с наличием в молекуле амино-, нитрогрупп, которые при восстановлении теряют токсичные свойства.

Лабораторная работа № 5 **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА** **НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ** **МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО**

Приборы и оборудование: бездиафрагменный электролизер, графитовые электроды (или нержавеющая сталь) площадью по 12 см², магнитная мешалка, источник питания постоянного тока, вольтметр, амперметр, метиловый оранжевый, хлорид натрия, сульфат натрия, фотоколориметр.

Ход работы

В электролизер заливают исследуемый раствор указанной в задании концентрации, предварительно измерив при помощи фотокolorиметра его оптическую плотность и определив исходную концентрацию окрашенного компонента. Рассчитывают токовую нагрузку. Собирают электрическую схему лабораторной установки (рис. 3.2).

После проверки схемы преподавателем включают источник питания и проводят электролиз в течение 30–40 мин, с интервалом 5 мин отбирая пробы для определения промежуточных концентраций окрашенного соединения и записывая показания вольтметра. По окончании электролиза рассчитывают выход по току и удельные затраты электроэнергии на обесцвечивание.

Для определения концентрации метилового оранжевого в ходе процесса отобранную пробу помещают в кювету и измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору сравнения (дистиллированная вода и NaCl). По калибровочной кривой находят концентрацию исследуемого раствора.

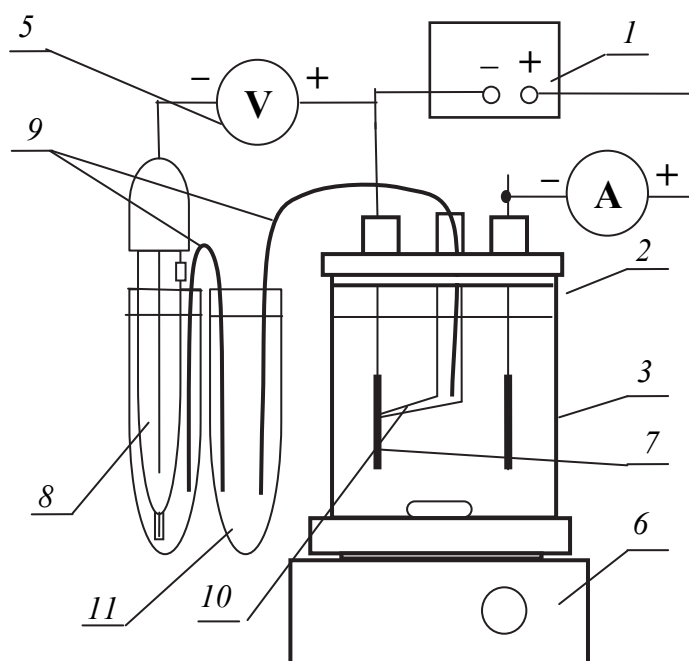


Рис. 3.2. Схема лабораторной установки:

- 1 – источник питания; 2 – амперметр; 3 – электролизер; 5 – вольтметр;
6 – магнитная мешалка; 7 – исследуемый электрод; 8 – электрод сравнения;
9 – солевые мостики; 10 – капилляр Лuggина – Габера;
11 – промежуточный сосуд

Варианты заданий

Вариант 1. Исследовать зависимость показателей эффективности очистки от концентрации МО в исходном растворе (0,05; 0,1; 0,5 г/дм³), при содежании NaCl 3 г/л. Объем раствора 200 мл, $i_a = 1,5$ А/дм². Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; $W = f(C_0(\text{МО}))$.

Вариант 2. Исследовать зависимость показателей эффективности очистки от концентрации NaCl в исходном растворе (0, 1, 5 г/л). Концентрация МО 0,1 г/л, объем раствора 200 мл. Анодная плотность тока 1,5 А/дм². Для устранения влияния электропроводности электролита на напряжение при электролизе в электролит следует вводить сульфат натрия в количестве, необходимом для достижения эквивалентного солесодержания 0,08 моль-экв/л.

Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса для указанных растворов. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; $W = f(C(\text{NaCl}))$.

Вариант 3. Исследовать зависимость показателей эффективности очистки от величины i_a . Состав исходного раствора: МО 0,1 г/дм³, NaCl 3 г/л, объем раствора 200 мл, $i_a = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3$ А/дм².

Получить зависимости концентрации раствора, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса для указанных плотностей тока. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; $W = f(i_a)$.

Контрольные вопросы

1. Общая характеристика метода. Области применения.
2. Электродные материалы метода.
3. Механизм окислительных процессов в водных растворах.
4. Восстановительные процессы в водных растворах, направленные на избирательное удаление компонентов раствора в целях его обезвреживания.
5. Аппаратурное оформление процесса деструкции органических соединений в сточных водах и технологических растворах (режим обработки, наличие диафрагм, мембран, другие элементы конструкции).
6. Разложение цианидов. Химизм процесса, технологическая схема, аппаратурное оформление.
7. Электроокисление фенола.
8. Восстановление нитрата аммония: химизм процессов.

4. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ХЛОРИРОВАНИЯ

Обеззараживание – очистка воды от бактериальных и вирусных загрязнений, приводящих к развитию инфекционных заболеваний. Основные методы обеззараживания воды – хлорирование, обработка ультрафиолетовым излучением и озонирование. Для обеззараживания воды хлорированием на водоочистных комплексах используют хлорсодержащие реагенты (хлор, диоксид хлора, хлорную известь, гипохлориты кальция и натрия и др.). Бактерии, находящиеся в воде, погибают вследствие окисления веществ, входящих в состав протоплазмы клеток.

Обеззараживанию подвергается вода, уже прошедшая стадии механической фильтрации, коагуляции, осветления и обесцвечивания, т. е. вода, не содержащая частиц, на поверхности или внутри которых могут находиться возбудители инфекционных заболеваний, оставаясь вне воздействия обеззараживающего средства.

Хлорирование обычно включает в себя несколько стадий: приготовление раствора хлорсодержащего реагента, дозирование его в обрабатываемую воду, обеспечение необходимого времени контакта и последующее дехлорирование (удаление остаточного активного хлора).

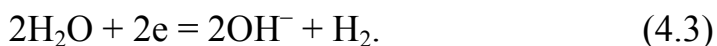
Электрохимический метод получения гипохлорита натрия (NaClO) основан на получении хлора методом электролиза раствора хлорида натрия (NaCl) и его взаимодействии со щелочью в одном и том же аппарате – электролизере. На аноде идет разряд ионов хлора:



Выделяющийся хлор растворяется в электролите (NaCl) с образованием хлорноватистой и соляной кислот:

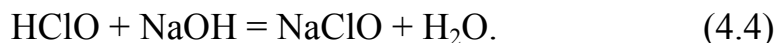


На катоде происходит разряд молекул воды:



Эта реакция ведет к защелачиванию прикатодного пространства.

Вследствие перемешивания анолита с католитом происходит взаимодействие хлорноватистой кислоты со щелочью с образованием гипохлорита натрия:



Если все количество щелочи, образующейся на катоде, будет поступать к аноду, то процесс электролиза протекает лишь с образованием гипохлорита натрия.

Получающийся гипохлорит натрия диссоциирует с образованием ионов ClO^- , которые способны к дальнейшему анодному окислению с образованием хлорат-иона ClO_3^- :



Концентрация ионов ClO^- значительно влияет на дальнейший ход электролиза. Ионы ClO^- разряжаются при существенно меньших потенциалах анода, чем ионы Cl^- , поэтому уже при незначительных концентрациях гипохлорита натрия на аноде начинается разряд ионов Cl^- и ClO^- .

Получаемый раствор гипохлорита натрия довольно стоек и может долгое время храниться без заметного разложения при соблюдении следующих факторов:

- низкая температура (не более 20°C);
- исключение действия света;
- отсутствие ионов тяжелых металлов;
- значение водородного показателя pH не менее 10.

Разряд ионов Cl^- приводит к образованию гипохлорита натрия с равномерно увеличивающейся концентрацией, а разряд ионов ClO^- уменьшает его концентрацию. При достаточной длительности электролиза скорости этих двух действий станут одинаковыми и дальнейший рост концентрации образующегося гипохлорита натрия прекратится.

Поэтому задачей получения гипохлорита натрия является воплощение процесса электролиза в таковых условиях, при которых равновесная концентрация гипохлорита натрия наступала бы как можно позже. Разумеется, что этим условиям будут благоприятствовать все причины, облегчающие разряд ионов Cl^- и затрудняющие разряд ионов ClO^- .

Факторы, влияющие на процесс электролиза раствора хлорида натрия:

1. Концентрация растворов хлоридов. Увеличение концентрации хлоридов приводит к сдвигу равновесного потенциала хлора в электроотрицательную сторону и снижению его перенапряжения выделения. Но увеличение концентрации раствора NaCl ведет к росту расхода поваренной соли на 1 кг гипохлорита натрия. Поэтому концентрацию раствора хлорида натрия выбирают в зависимости от требуемой концентрации гипохлорита натрия. Поскольку для практического использования пригодны разбавленные растворы гипохлорита (до 2 моль-экв/л), применять концентрированные исходные растворы хлорида натрия экономически нецелесообразно. Обычно электролизу подвергают растворы, содержащие 50–100 г/л NaCl, а в некоторых случаях – морскую воду (17–60 г/л).

2. Температурный режим. Температура раствора поддерживается в пределах 20–25°C. Ее повышение снижает выход по току вследствие увеличения доли тока на выделение кислорода за счет уменьшения его перенапряжения. Кроме того, увеличивается скорость побочной реакции образования хлората и уменьшается растворимость хлора в электролите.

3. Анодная плотность тока. Выход по току гипохлорита возрастает с возрастанием анодной плотности тока, т. к. в этих условиях затрудняется доступ ионов ClO^- к аноду. При совсем малых плотностях тока на аноде будет выделяться кислород, потом при достижении равновесного потенциала выделения хлора начнется совместное выделение кислорода и хлора, причем с ростом плотности тока выход хлора по току будет возрастать. При плотностях тока около 1000 А/м² на выделение кислорода будет расходоваться всего несколько процентов тока.

4. Гидродинамический режим электролиза. Если прианодный слой электролита не нарушается, то в нем накапливается слабо-диссоциированная хлорноватистая кислота, а образование гипохлорита натрия происходит на некоем расстоянии от анода. В этом случае ионы ClO^- могут поступать к аноду из глубины раствора лишь благодаря диффузии и электропереносу, поэтому при отсутствии перемешивания прианодного слоя в растворе может накапливаться гипохлорит натрия более высокой концентрации, чем это соответствует началу разряда ионов ClO^- . В связи с этим для увеличения концентрации ClO^- нужно избегать механического перемешивания раствора.

5. Электродные материалы. К анодам современных электролизеров для производства гипохлорита натрия предъявляются следующие требования:

- анод должен обеспечивать наименьшее перенапряжение при выделении на нем целевого продукта;

- материал анодов должен быть достаточно стойким к средам и условиям процесса, он должен легко поддаваться обработке для изготовления анодов любой формы;

- аноды должны изготавливаться из доступного и дешевого материала;

- конструкция анодов должна способствовать быстрому удалению с поверхности и из межэлектродного пространства пузырьков хлора с целью уменьшения газонаполнения электролита и снижения его электрического сопротивления;

Наиболее распространенным анодным материалом для производства гипохлорита натрия долгое время оставался искусственный графит (МПГ, ПГ и др.). Его достоинства – доступность и относительно низкая стоимость. Основным недостатком – окислительное разрушение графита, приводящее к загрязнению электролита и необходимости периодической замены электродного блока.

В последние годы для электролиза хлорита натрия начали интенсивно применять малоизнашиваемые аноды (МИА). Такие аноды выполняют из титана, покрытого электрохимически активным слоем, содержащим металлы группы платины или их оксиды. Обладая каталитическими свойствами (т. е. под действием анодного тока на поверхности металла образуется прочная защитная пленка, предохраняющая его от анодного растворения и коррозии), титан не разрушается при анодной поляризации в порах активного слоя. Он хорошо подвергается любой механической обработке, сварке, штамповке, резке, сверлению и т. д.

Оптимальным сочетанием свойств МИА обладают ОРТА – оксиднорутениево-титановые аноды, представляющие собой смесь оксидов рутения и титана в массовом соотношении 30 : 70, нанесенную на титановую подложку. По сравнению с графитовыми для ОРТА характерно меньшее перенапряжение при разряде ионов хлора (на 0,1–0,15 В). Эти электроды практически не разрушаются в процессе работы, время непрерывной эксплуатации в хлоратных и гипохлоритных электролизерах – 1 год. Графитовые

же аноды в хлоратных и гипохлоритных электролизерах работают не более 3–4 месяцев.

МИА не загрязняют электролит, обеспечивая при этом постоянство межэлектродного расстояния в течение всего рабочего пробега электролизера. Это также снижает напряжение электролизера на 0,25–0,30 В за счет уменьшения потерь в электролите и диафрагме. Применение ОРТА позволяет значительно интенсифицировать процесс электролиза за счет повышения плотности тока, при том же расходе электроэнергии, так как допустимая плотность тока на ОРТА превосходит плотность тока на графитовых анодах на 750–1000 А/м².

Несмотря на широкое внедрение неразрушаемых анодов в промышленность, исследования в этой области продолжаются. Они связаны, главным образом, с удешевлением этих анодов за счет сокращения и полного исключения применения благородных и дефинитных металлов, продлением срока службы неразрушаемых анодов, расширением областей их применения, а также упрощением технологии изготовления новых анодов. В частности, предложены различные составы анодно-активной массы для нанесения на рабочую поверхность основы, в качестве которой остается титан и его соединения с некоторыми легирующими добавками. К ним относятся композиции из вольфрама, тантала и железа или их соединений с бором; оксидов олова и сурьмы, составляющих промежуточный слой в сочетании с рабочим слоем из оксидов марганца или свинца; ниобия, никеля, меди или титана; кислород-содержащих соединений палладия – кобальта [3], палладия – хрома или палладия – родия; смеси оксидов марганца, железа, кобальта и никеля с электропроводящими частицами олова и других металлов; карбида титана и диоксида свинца и др. [3].

Получение гипохлорита натрия электролизом производят в периодическом или непрерывном режимах. При периодическом режиме работы исходный раствор соли заливают в непроточный электролизер, проводят электролиз до достижения требуемой концентрации гипохлорита натрия, затем раствор сливают в бак-накопитель, откуда его дозируют в обрабатываемую жидкость.

Проточный режим предусматривает непрерывную обработку раствора соли в одном или нескольких последовательно соединенных электролизерах с одновременным дозированием его в обрабатываемую воду. Однако установки с таким режимом работы

не получили широкого распространения из-за значительных потерь активного хлора и трудностей в эксплуатации.

Дальнейшее развитие метода направлено на снижение удельного расхода соли при получении 1 кг активного хлора, предотвращение отложений солей жесткости на электродах, регулирование температурного режима электролиза с целью его оптимизации.

Серийно выпускаются установки для прямого электролиза с анодами из диоксида рутения и катодами из титана, которые чередуются с зазором между пластинами 3 мм. Установка состоит из электролизера, блока питания и замкнутого кислотного контура. Электролизер выполнен в форме параллелепипеда, внутри которого размещен пакет электродов. Кислотный контур предназначен для периодической промывки аппарата 3–5%-ным раствором кислоты для борьбы с катодным солеотложением. При одноразовом проходе под давлением обрабатываемой воды снизу вверх в межэлектродном пространстве электролизера обеспечивается ее обеззараживание, величина остаточного хлора в воде через 30 мин контакта составляет 0,3–0,5 мг/л.

Лабораторная работа № 6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ

В НЕПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

Цель работы: исследование электрохимического хлорирования в непроточном режиме для обеззараживания природных вод.

Приборы и оборудование: бездиафрагменный электролизер, графитовые электроды (оксидные электродные материалы) площадью по 10 см², магнитная мешалка, источник питания постоянного тока, вольтметр, амперметр, хлорид натрия, сульфат натрия, набор посуды и реактивов для окислительно-восстановительного титрования.

Ход работы

В электролизер заливают раствор хлорида натрия указанной в задании концентрации и pH. Собирают электрическую схему установки (см. лабораторную работу № 5). После проверки схемы преподавателем включают источник питания и проводят электролиз в течение 30–40 мин, с интервалом 5 мин, отбирая пробы для опреде-

ления промежуточных концентраций активного хлора и записывая показания вольтметра (потенциалы катода и анода, напряжение на электролизере). По окончании электролиза рассчитывают выход по току и удельные затраты электроэнергии на достижение нормативной концентрации активного хлора.

Варианты заданий

Вариант 1. Исследовать зависимость показателей эффективности синтеза гипохлорита натрия от концентрации NaCl в исходном растворе (5; 20; 100 г/дм³). Объем раствора 350 мл, $i_a = 1,5$ А/дм².

Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; $W = f(C_0(\text{NaCl}))$.

Вариант 2. Исследовать зависимость показателей эффективности синтеза гипохлорита натрия от ширины межэлектродного зазора Δl (5, 15, 50 мм). Концентрация NaCl – 10 г/л, объем раствора – 200 мл. Анодная плотность тока – 1,5 А/дм².

Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса для указанных растворов. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; $W = f(\Delta l)$.

Вариант 3. Исследовать зависимость показателей эффективности синтеза гипохлорита натрия от величины анодной плотности тока i_a (1; 3; 7 А/дм²). Объем раствора 200 мл, $i_a = 1,5$ А/дм². Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; $W = f(i_a)$.

Лабораторная работа № 7 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

Цель работы: исследование электрохимического хлорирования в проточном режиме для нужд водоподготовки.

Приборы и оборудование: проточный трубчатый электролизер, источник питания постоянного тока, вольтметр, амперметр, хлорид натрия, сульфат натрия, циркуляционный насос, емкость

для электролита, набор посуды и реактивов для окислительно-восстановительного титрования.

Ход работы

В лабораторной работе используется проточный электролизер, представляющий собой цилиндрическую трубку со штуцерами подвода и отвода электролита. Конструкция электролизера включает анод-корпус в виде титановой трубки. На поверхность титана нанесено электрокаталитическое покрытие на основе Co_3O_4 с включения RuO_2 . Катод представлял собой цилиндр, помещенный внутрь титановой трубки. На поверхность катода электрохимически осажден слой композиционного электрокатализатора на основе металлов подгруппы железа (Ni , Co).

В емкость заливают раствор хлорида натрия, указанный в задании. Собирают электрическую схему установки и подключают насос (рисунок).

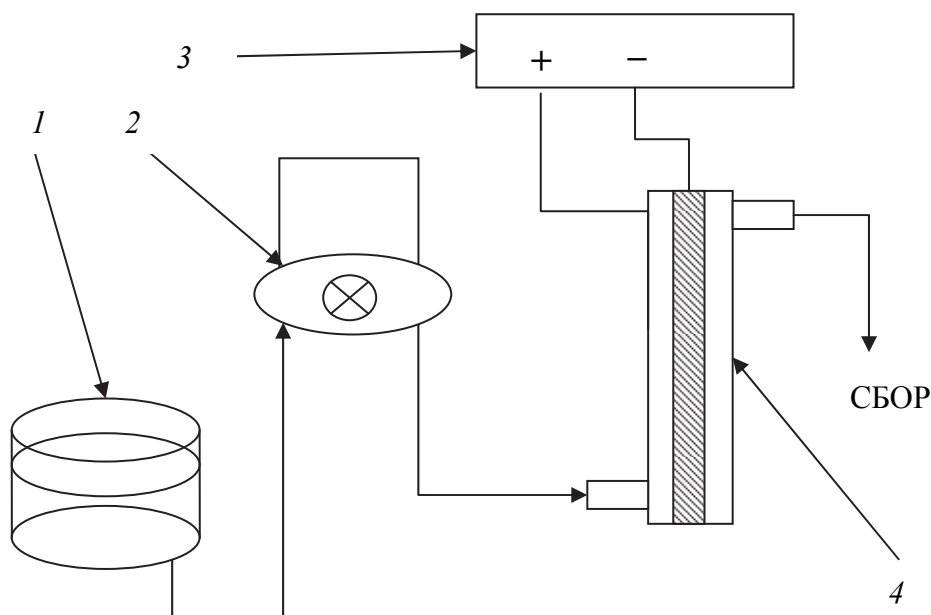


Схема экспериментальной установки для электрохимического хлорирования в проточном режиме:

1 – емкость с раствором; 2 – мембранный насос; 3 – источник тока;
4 – электролизер

После проверки схемы преподавателем включают насос, затем, при установившемся режиме потока, источник питания и проводят электролиз в течение 30–120 мин, с интервалом в 5 мин,

отбирая пробы для определения промежуточных концентраций активного хлора и записывая показания вольтметра. По окончании электролиза рассчитывают выход по току и удельные затраты электроэнергии на получение 1 мг активного хлора.

Варианты заданий

Вариант 1. Исследовать зависимость концентрации гипохлорита натрия от времени электролиза. Концентрация NaCl в исходном растворе 20 г/дм³. Объем раствора 2 л, $I = 150$ мА.

Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере от времени проведения процесса. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$.

Вариант 2. Исследовать зависимость показателей эффективности синтеза гипохлорита натрия от скорости протока электролита в межэлектродном зазоре (5, 15, 50 м/мин). Концентрация NaCl равна 10 г/дм³, объем раствора – 1 дм³, сила тока – 200 мА.

Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса для реализованных скоростей протока растворов. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; $W = f(\Delta I)$.

Контрольные вопросы

1. Основные способы обеззараживания. 2. Достоинства и недостатки электрохимических установок для получения обеззараживающих растворов. 3. Основные и побочные реакции электрохимического синтеза обеззараживающих смесей. 4. Требования к растворам, поступающим на обеззараживание. 5. Электролизеры синтеза гипохлорита. 6. Схемы установок синтеза гипохлорита. 7. Факторы, влияющие на эффективность синтеза гипохлорита натрия. 8. Электродные материалы метода.

5. ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЯ

Промышленные сточные воды содержат вещества различной природы и различной степени дисперсности. Дисперсные системы, состоящие из частиц с условным радиусом 1–100 мкм, называются коллоидно-дисперсными и являются кинетически устойчивыми, т. е. не меняют степени дисперсности под действием силы тяжести или центробежных сил. Такая устойчивость объясняется наличием у поверхностей коллоидных частиц одноименных зарядов. При нарушении устойчивости системы происходит агрегатирование частиц и их седиментация – осаждение под действием силы тяжести.

Процесс агрегатирования дисперсных частиц в результате их взаимодействия называется *коагуляцией* (от лат. coagulare – собирать вместе). Процесс электрокоагуляции можно разделить на следующие стадии:

1) генерация ионов-коагулянтов анодным растворением металла (наиболее распространенные металлы – железо и алюминий), в сильноокислых средах возможна катодная генерация ионов алюминия;

2) миграция ионов металла в объем раствора и их гидролиз либо образование других малорастворимых соединений;

3) взаимодействие ионов металла и продуктов их гидролиза с компонентами раствора с образованием соединений сложного состава, в том числе и восстановительное взаимодействие ионов Fe^{2+} с токсичными соединениями хрома (VI);

4) совместная коагуляция коллоидных частиц раствора и генерированного коагулянта;

5) сорбция органических веществ и эмульгированных загрязнений активной поверхностью коагулирующей системы.

Эффективность обработки в случае электрокоагуляции выше вследствие дополнительных электрохимических и физико-химических процессов:

- электрофорез и электродное разрушение коллоидов;
- катодное восстановление растворенных в сточных водах органических и неорганических веществ или их химическое восстановление, а также образование катодных осадков металлов;
- флотация твердых эмульгированных частиц обрабатываемой

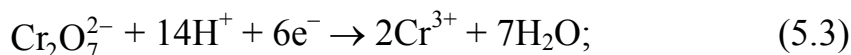
сточной воды пузырьками газообразного водорода, выделяющегося на катоде.

Процессы, которые протекают при электрокоагуляционной обработке сточных вод с одновременным обезвреживанием соединений хрома (VI) в общем виде можно представить следующим образом.

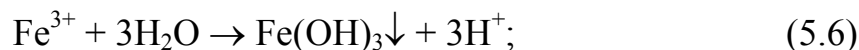
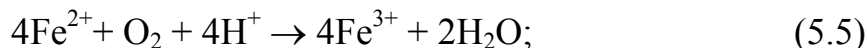
Анодный процесс в отсутствии пассивации:



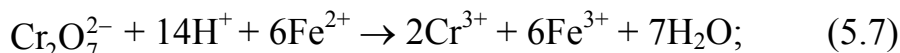
Катодные процессы:



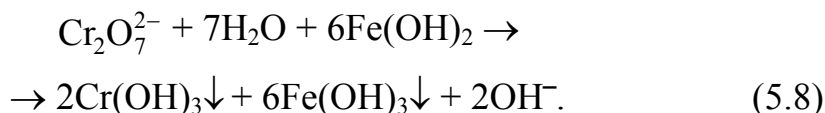
В приэлектродных областях и объеме электролита:



при $\text{pH} < 5,5$



при $\text{pH} > 5,5$



Подщелачивание прикатодного пространства вследствие интенсивного выделения водорода может привести к образованию гидроксидов металлов и пассивации катода.

Достоинства электрокоагуляции – компактность установок, малая чувствительность к изменениям условий проведения очистки (температуре, pH среды), получение утилизируемого в производстве строительных материалов шлама.

К недостаткам следует отнести возможность глубокой пассивации электродов гидроксосоединениями железа и других металлов, необходимость применения различных реагентов для доочистки сточных вод, сложность электротехнического оборудования, значительный расход листового металла и необходимость грузо-

подъемных устройств для замены электродов, большой расход (до 16 кВт/ч на 1 м³ очищаемых сточных вод) электроэнергии, невозможность извлечения из шлама тяжелых металлов из-за высокого содержания железа, необходимость предварительного разбавления сточных вод до суммарной концентрации ионов тяжелых металлов ≈100 мг/л.

Пассивация анодов и катодов, устраняемая механически при гальванокоагуляции, в случае электрокоагуляционных процессов значительно снижает технологичность метода. Возрастает напряжение на электролизере и затраты электроэнергии, снижается выход по току целевого процесса и его эффективность. Пассивация части анодной поверхности приводит к увеличению плотности тока на активных частях анода и его неравномерному растворению. Разрастание оксидных пассивирующих слоев в областях с невысокой скоростью потока электролита в межэлектродном зазоре может вызвать короткое замыкание в электродном блоке, так как оксиды железа обладают электронной проводимостью.

Предотвращение возможности пассивации требует введения в обрабатываемый поток активирующих добавок, например хлорида натрия. При этом рекомендуется поддерживать в сточных водах соотношения анионов, указанные в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Рекомендуемые соотношения количества анионов в обрабатываемой воде, обеспечивающие устойчивую растворимость анодов

Концентрация Cr (VI), мг/дм ³	При отсутствии пассивирующих анионов	При наличии в сточных водах пассивирующих анионов
Менее 100	$\frac{Cl^-}{Cr^{6+}} = \frac{1}{4}; \frac{SO_4^{2-} + Cl^-}{Cr^{6+}} = \frac{1}{1}$	$\frac{SO_4^{2-} + Cl^-}{NO_2^- + NO_3^- + CO_3^{2-} + PO_4^{3-}} = \frac{16}{1}$
Более 100	$\frac{Cl^-}{Cr^{6+}} = \frac{1}{1}$	

К физическим методам предотвращения пассивации относятся ультразвуковая очистка электродов, механическая вибрация, встряхивание, реверсный режим токовой нагрузки, высокая скорость движения воды в межэлектродном пространстве, подвижные

(вращающиеся) электроды и др. Они обеспечиваются конструктивными особенностями аппаратов-электрокоагуляторов.

Для ускорения процесса окисления соединений железа и, соответственно, достижения более глубокой степени очистки раствора при сокращении времени обработки сточных вод, усиления флотационного эффекта и оптимизации гидродинамического режима работы аппаратов электрокоагуляции целесообразно осуществлять продувку рабочего объема сжатым воздухом.

Электрокоагуляционную очистку целесообразно применять при исходной концентрации Cr (VI) в сточных водах не более 150 мг/дм³ и исходном солесодержании не более 300 мг/дм³.

Низкое исходное солесодержание рН, а также близкий к нейтральному рН приводят к повышенному напряжению на электролизере (даже без пассивации анодов) и большим расходам электроэнергии на обработку сточных вод.

В ходе электролиза рН сточных вод увеличивается, прирост может составить 1–4 единицы. Оптимальные значения рН зависят от соотношения концентраций ионов тяжелых металлов и концентрации хрома (VI) (табл. 5.2). При этом суммарная концентрация тяжелых металлов не должна превышать 100 мг/дм³, а концентрация каждого из них – 30 мг/дм³.

Таблица 5.2

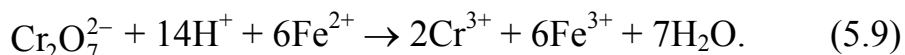
Оптимальные значения рН хромсодержащих сточных вод

Концентрация Cr (VI), мг/дм ³	При наличии Zn ²⁺ , Cu ²⁺	При наличии Ni ²⁺ , Cd ²⁺
Менее 20	6–7	6–7
20–50	5–6	6–7
50–150	4–6	5–6

Полнота восстановления хрома (VI) зависит от интенсивности растворения железных анодов, которая определяется количеством пропущенного электричества.

Теоретический расход электричества на восстановление 1 г Cr (VI) составляет 3,08 А·ч и рассчитывается исходя из количества электричества, затрачиваемого на растворение 1 г металлического железа (0,96 А·ч/г), и количества железа, необходимого для вос-

становления 1 г Cr (VI) (3,2 г (Fe²⁺)/г (Cr⁶⁺), в соответствии со следующим уравнением реакции:



При обработке сточных вод, в которых содержание обезвреживаемого хрома значительно превышает содержание ионов других тяжелых металлов, высокая степень очистки по всем видам примесей достигается при расходе электроэнергии и анодов в количествах, соответствующих содержанию Cr (VI). Если соединения хрома практически отсутствуют, высокая степень очистки может быть достигнута при исходной величине рН сточных вод, близкой к величине рН начала гидратообразования соответствующих гидроксидов металлов (табл. 5.3), а также при условии перевода в раствор определенного количества железа (табл. 5.4).

Таблица 5.3

Значения величины рН осаждения гидроксидов металлов при их исходной концентрации 0,01 моль/дм³ и остаточная концентрация ионов металлов при рН 8,5–9,0

Формула гидроксида	рН начала осаждения	рН полного осаждения	рН начала растворения	Остаточная концентрация, мг/дм ³
Mn(OH) ₂	8,8	10,4	14,0	1,8–2,0
Fe(OH) ₂	7,5	9,7	13,5	0,3–1,0
Fe(OH) ₃	2,3	4,1	14,0	0,3–0,5
Zn(OH) ₂	6,4	8,0	10,5	0,10–0,05
Cr(OH) ₃	4,9	6,8	12,0	0,10–0,05
Ni(OH) ₂	7,7	9,5–10,0	–	0,25–0,75
Al(OH) ₃	4,0	5,2	7,8	0,1–0,5
Cd(OH) ₂	8,2	9,7–10,5	–	2,5
Cu(OH) ₂	5,5	8,0–10,0	–	0,10–0,15

Метод электрокоагуляции можно использовать для очистки сточных вод от нефтепродуктов, масел, жировых загрязнений.

Конструкции аппаратов электрокоагуляции, а также возможные технологические схемы обработки сточных вод широко представлены в соответствующей литературе [1–4, 6, 7, 9–11].

Таблица 5.4

**Удельные расходы железа и электричества на очистку
сточных вод от ионов тяжелых металлов методом электрокоагуляции**

Металл	Расход железа, г/г удаляемого металла	Теоретический расход электричества, А·ч/г удаляемого металла
Цинк (Zn^{2+})	2,5–3,0	2,30–2,88
Медь (Cu^{2+})	3,0–3,5	2,88–3,36
Кадмий (Cd^{2+})	4,0–4,5	3,84–4,32
Никель (Ni^{2+})	5,5–6,0	5,30–5,75

**Лабораторная работа № 8
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ**

Цель работы: изучение основных закономерностей электрокоагуляционной очистки сточных вод; определение основных технологических параметров процесса; сравнение эффективности электрокоагуляционного и гальванокоагуляционного методов; ознакомление с аппаратурным оформлением метода; освоение технологических схем обезвреживания и очистки промышленных сточных вод, основанных на явлениях коагуляции и соосаждения.

Оборудование и реактивы: бездиафрагменный электролизер, источник питания постоянного тока типа Б5-47, амперметр, вольтметр, стакан (оргстекло) емкостью 0,5 дм³, электроды (углеродистая сталь) – 3 шт., хлорсеребряный электрод сравнения, набор посуды и реактивов для отбора проб и аналитического определения содержания Cr (VI) в электролите, рН-метр, установка фильтрования.

Ход работы

Ознакомление с методом электрокоагуляции проводится на примере обезвреживания хромсодержащих сточных вод, моделирующих промывные воды после операций хромирования, хроматирования, электрохимического полирования, анодирования алюминия.

Вначале готовят раствор с концентрацией основного компонента, указанной в задании к работе. Приготовление раствора заключается в разбавлении расчетного количества имеющегося концентрированного раствора CrO_3 (120 г/дм^3) до суммарного объема раствора, необходимого для выполнения опыта. Исходный концентрированный раствор оттитровывают с целью уточнения исходного содержания анализируемого компонента. Концентрацию соединений хрома (VI) в растворе после разбавления определяют фотометрически с дифенилкарбазидом. Измеряют pH полученного раствора.

Стальные (Ст3) аноды травят в растворе HCl с концентрацией 100 г/дм^3 , тщательно промывают проточной водой, высушивают в сушильном шкафу и взвешивают.

Перед началом опыта рассчитывают длительность электролиза τ_k , мин, по известной анодной плотности тока растворения анодов i_a , суммарной анодной площади S_a и количеству электричества Q , А·ч, необходимому для перехода Cr (VI) в Cr (III) при помощи Fe^{2+} по закону Фарадея (без учета возможного катодного восстановления хромат-анионов и при выходе по току растворения анодов 100%):

$$Q = \frac{2FVC_n(\text{Cr}^{6+})}{17,3}; \quad (5.10)$$

$$\tau_k = \frac{Q}{i_a S_a}. \quad (5.11)$$

Для проведения процесса электрокоагуляции предварительно взвешенные ($M_a(1)$, $M_a(2)$) аноды и катод монтируют в крышке электролизера, собирают электрическую цепь, включающую электролизер, источник питания постоянного тока, амперметр, вольтметр (рисунок).

Потенциал анода измеряют относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Указанный в задании объем электролита V с определенным содержанием $C_0(\text{A})$ веществ (модельный раствор) заливают в электролизер, помещенный на магнитную мешалку. Для предотвращения хроматной пассивации стальных анодов в раствор добавляют 0,2–0,5 мл 20%-го NaCl .

После проверки преподавателем расчетов и схемы включают источник питания, отмечают время начала процесса.

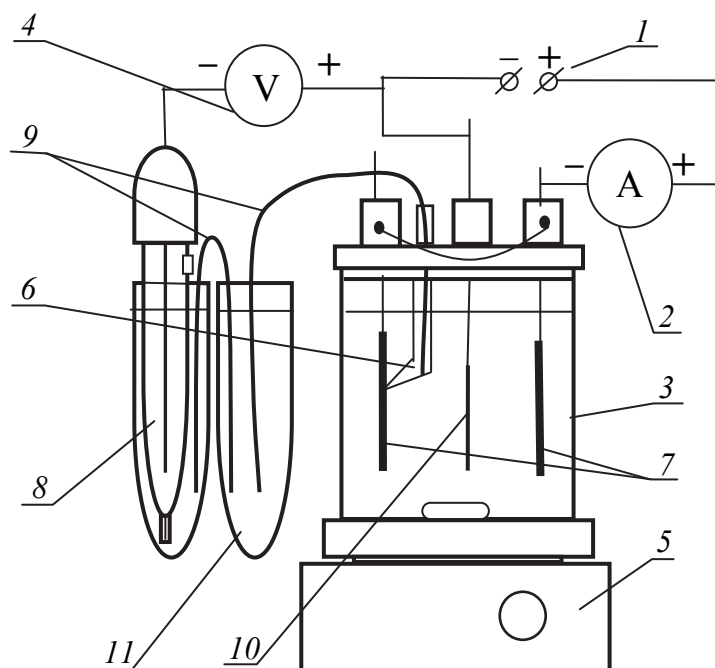


Схема лабораторной установки для электрокоагуляции:

1 – источник питания; 2 – амперметр; 3 – электролизер; 4 – вольтметр; 5 – магнитная мешалка; 6 – капилляр Луггина; 7 – аноды; 8 – электрод сравнения; 9 – солевые мостики; 10 – катод; 11 – промежуточный сосуд

В ходе опыта измеряют падение напряжения на электролизере и потенциал анода, отбирают пробы для определения концентраций и pH раствора. Интервал отбора проб зависит от общей длительности процесса – точек на зависимости $C - f(\tau)$ должно быть не менее трех, временной интервал – не более 10 мин. По окончании опыта аноды промывают, взвешивают ($M_a(1'')$, $M_a(2'')$).

Данные, полученные в ходе лабораторной работы, позволят рассчитать некоторые показатели эффективности процесса электрокоагуляции. Поскольку объемы проб невелики, изменением объема электролита в ходе опыта можно пренебречь.

Удельный расход материала анода $W(\text{Fe})$, г/г, на очистку (обезвреживание 1 г Cr (VI)) составит:

$$W(\text{Fe}) = \frac{M_n(\text{Fe}) - M_k(\text{Fe})}{V(C_0(\text{Cr}^{6+}) - C_k(\text{Cr}^{6+}))}, \quad (5.12)$$

где $M_n(\text{Fe}) - M_k(\text{Fe})$ – изменение суммарной массы пластинчатых анодов ΔM_a . Теоретический удельный расход $W_T(\text{Fe}) - 3,2$ г/г (Cr).

Выход по току анодного растворения стали рассчитывают по закону Фарадея:

$$BT(Fe) = \frac{\Delta M_a}{q(Fe)I\tau}. \quad (5.13)$$

Удельные затраты электроэнергии W , Вт·ч, на обезвреживание 1 г Cr (VI) определяют по формуле

$$W = \frac{U_{cp} I \tau}{V \left(C_0(Cr^{6+}) - C_k(Cr^{6+}) \right)}, \quad (5.14)$$

или затраты на обработку 1 м³ такого потока:

$$W = \frac{1000 U_{cp} I \tau}{V}. \quad (5.15)$$

Варианты заданий

Вариант 1. Исследовать зависимость показателей эффективности очистки от концентрации исходного раствора CrO₃ (0,1; 0,05; 0,02 г/дм³), pH = 3, объем раствора 200 мл при $i_a = 0,5$ А/дм².

Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; W , $W(Fe) = f(C_0(Cr))$.

Вариант 2. Исследовать зависимость показателей эффективности очистки от pH исходного раствора CrO₃ (0,2 г/л). pH = 1, 4, 6; объем раствора 200 мл. Кислотность корректировать раствором соды после добавления депассиватора. Анодная плотность тока при электрокоагуляции равна 0,25 А/дм².

Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения процесса для растворов с указанным значением pH. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; W , $W(Fe) = f(pH)$.

Вариант 3. Исследовать зависимость показателей эффективности очистки от величины i_a . Исходный раствор CrO₃ 0,05 г/л, pH = 4, объем раствора 200 мл, $i_a = 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 2$ А/дм².

Получить зависимости концентрации раствора, pH, напряжения на электролизере и потенциала анода от времени проведения

процесса для указанных плотностей тока. По расчетным данным построить зависимости $W = f(\tau)$; W , $W(\text{Fe}) = f(i_a)$.

Вариант 4. С использованием лабораторной модели стружечного электрокоагулятора (рис. 5.1) изучить влияние скорости потока электролита v , $\text{см}^3/\text{мин}$ на показатели эффективности очистки. Токсовая нагрузка на электролизер 0,2 А.

Получить зависимости концентрации и рН раствора на выходе из установки от времени проведения процесса для трех значений скоростей подачи раствора в электрокоагулятор. Рассчитать удельные затраты электроэнергии. По расчетным данным построить зависимость $W = f(v)$.

Для всех вариантов заданий по результатам лабораторной работы следует сформулировать теоретически обоснованные выводы о влиянии исследуемых параметров на технологические характеристики процесса очистки сточных вод методом электрокоагуляции.

Контрольные вопросы

1. Механизм процесса электрокоагуляции. Общая характеристика метода. 2. Аппаратурное оформление процессов электрокоагуляции. Принцип работы и основные составляющие установок (примеры). 3. Электрокоагулятор – электрофлотатор: особенности процессов, конструкции. 4. Достоинства и недостатки метода, области применения. 5. Примеры технологических схем обработки сточных вод методом электрокоагуляции. 6. Оптимальные условия процесса электрокоагуляции при обработке хромсодержащих сточных вод (состав и концентрация обрабатываемого раствора, рН, содержание взвешенных частиц, гидродинамический режим, анодная плотность тока, межэлектродный зазор и др.). 7. Технологический расчет электрокоагулятора.

6. ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИЯ

Метод гальванокоагуляции основан на электрохимической обработке сточных вод под действием электрического тока короткозамкнутого гальванического элемента (гальванопары), который возникает при переменном контакте электропроводных материалов, имеющих различные электрохимические потенциалы.

Наиболее распространенными и эффективными материалами являются Al ($E^0 = -1,662$ В), Fe ($E^0 = -0,44$ В), Cu ($E^0 = +0,337$ В) и углерод С (графит) ($E^0 = +0,36$ В).

В процессе работы гальванокоагуляционного аппарата продукты анодного растворения скрапа (железной или алюминиевой стружки) и продукты их физико-химического взаимодействия с компонентами очищаемого раствора в виде суспензии выносятся из аппарата с обработанным стоком и отфильтровываются. Растворение железных анодов с образованием Fe^{2+} предоставляет дополнительные возможности методу и позволяет обезвреживать сточные воды, содержащие до 200 мг/дм^3 Cr (VI).

Являясь разновидностью электрохимических способов очистки сточных вод, этот метод выгодно отличается от других простой аппаратурной оформлением, невысокой чувствительностью к изменениям состава обрабатываемых сточных вод, незначительными требованиями к квалификации обслуживающего персонала. Более того, процесс осуществляется практически без введения химических реагентов и подачи постоянного тока на электроды. Важным преимуществом данного способа является также возможность его применения в растворах различного количественного и качественного состава, так как поверхностная пассивация электродов механически устраняется в процессе работы установки.

Наряду с очевидными достоинствами, метод характеризуется определенными недостатками, среди которых можно выделить необходимость доочистки обработанных вод перед дальнейшим использованием или сбросом, большой объем осадка и сложность его обезвоживания.

В основе принципа гальванокоагуляции лежат те же физико-химические процессы, которые составляют суть методов обработки сточных вод солевыми коагулянтами или электрокоагуляции. Ионы железа или алюминия являются сильными коагулянтами,

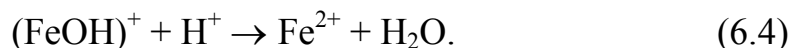
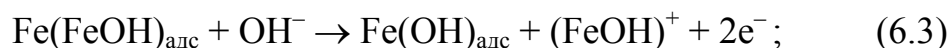
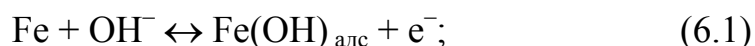
которые нарушают устойчивость коллоидных частиц, присутствующих в обрабатываемом растворе. В процессе гидролиза эти ионы образуют гидроксосоединения сложного состава и пространственной структуры, способные сорбировать вещества и частицы разной природы: от мелкодисперсных механических загрязнений до органических компонентов и ПАВ. Коагуляция и уплотнение гидроксосоединений приводит к образованию пульпы – смеси малорастворимых веществ различной степени дисперсности и химического состава, отделяемой от очищаемого потока фильтрованием. Поскольку растворимость гидроксосоединений Fe^{3+} значительно ниже растворимости таковых у Fe^{2+} (например, $\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2,79 \cdot 10^{-39}$, $\text{PP}((\text{Fe}(\text{OH})_2) = 4,87 \cdot 10^{-17}$), для более полной очистки сточных вод необходимо добиваться окисления железа (например, кислородом воздуха).

Отличие гальванокоагуляции от электрокоагуляции заключается в том, что ионы-коагуляторы Fe^{2+} (или Al^{3+}) образуются в результате растворения анодов за счет создания гальванопары «стальные стружки (алюминий) – графит (отходы меди)».

Рассмотрим основные реакции, происходящие в гальванокоагуляторе при обработке хромсодержащих сточных вод, не касаясь вопросов, подробно изложенных в теоретических сведениях к лабораторной работе № 8.

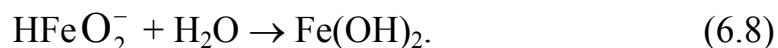
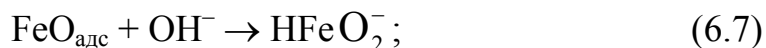
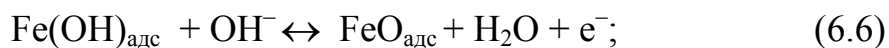
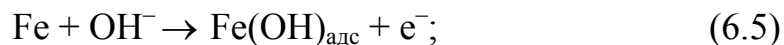
Химический и электрохимический (коррозионный) механизм саморастворения железа в аэрируемых водных средах.

Саморастворение железа в водных средах представляет собой сложный процесс, механизм которого зависит от pH электролита и может быть представлен цепью последовательных стадий [8]. В соответствии с механизмом, предложенным Хойслером, растворение протекает по схеме



Электрохимическая двухэлектронная стадия является замедленной, в реакции принимает участие катализатор $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$, который образует активированный комплекс с железом и гидроксид-ионами.

Кинетическая схема окисления железа в щелочном растворе Кабанова-Бурштейна-Фрумкина также предполагает растворение с образованием промежуточных кислородсодержащих адсорбированных частиц:



Процесс растворения сопровождается пассивацией анодной поверхности. Для анализа возможности активного растворения анода следует воспользоваться диаграммой Пурбе для железа, в упрощенном виде представленной на рис. 6.1.

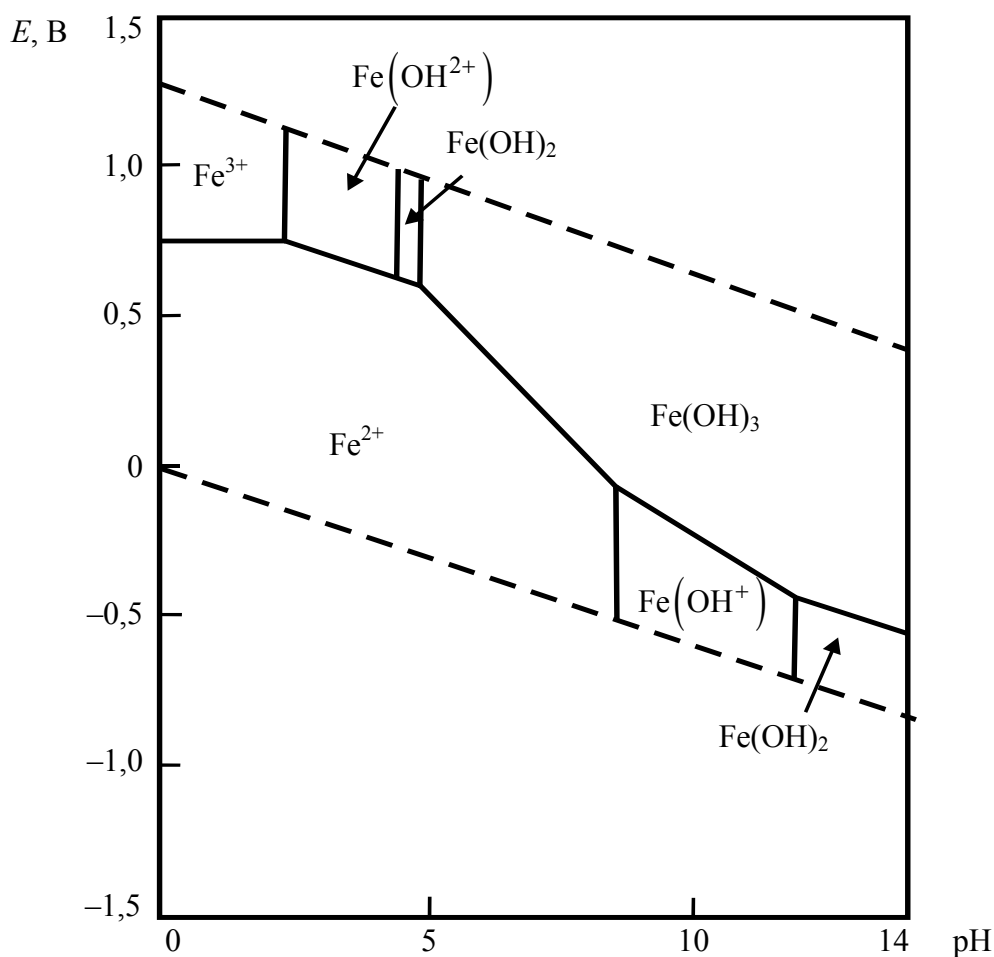
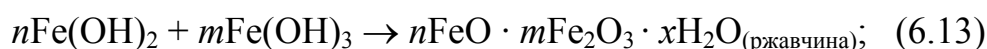
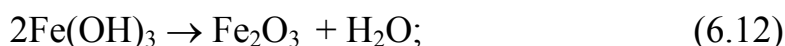
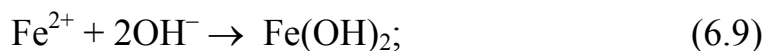


Рис. 6.1. Диаграмма Пурбе для железа

На этой диаграмме не учтены возможности образования малорастворимых соединений типа фосфатов, силикатов, оксосоединений и др.

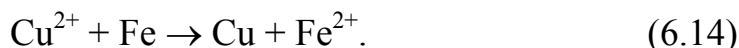
Очевидно, пассивирующие слои могут состоять:

– из смешанных гидроксосоединений железа разной степени гидратации:



– солей, образующихся в результате взаимодействия продуктов растворения железа с анионами электролита: FeF_2 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.;

– осадков более электроположительных металлов, образующихся по реакции контактного вытеснения:

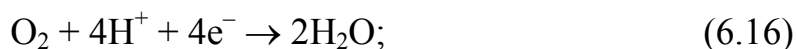


Присутствие в обрабатываемых растворах сильных окислителей (например, хромат- и бихромат-анионов, нитратов, нитрит-анионов) значительно увеличивает склонность анодов к пассивации за счет ускорения процесса окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с образованием оксидов, а также за счет образования пассивирующих хроматных пленок, включающих ионы железа и хрома в разных степенях окисления, анионы электролита.

Поскольку гальванокоагуляция – гетерогенный процесс, сокращение активной поверхности резко снижает скорость растворения железа. Поэтому для механического обновления поверхности процесс ведут при непрерывном перемешивании загрузки в аппарате. Продукты пассивации железа, удаляемые с поверхности механически, практически не растворяются в обрабатываемом растворе и входят в состав гальванокоагуляционной пульпы. При содержании хроматов свыше 200 мг/дм^3 пассивацию поверхности устранить не удастся и эффективность гальванокоагуляции резко падает.

Сопряженные процессы электрохимического восстановления деполяризаторов. В водных средах деполяризаторами катодного процесса короткозамкнутого коррозионного элемента Fe–C

могут быть ионы H^+ при $\text{pH} \leq 4$ и растворенный в сточных водах кислород O_2 :

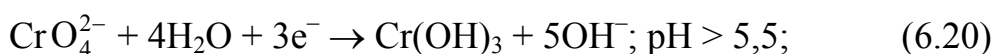
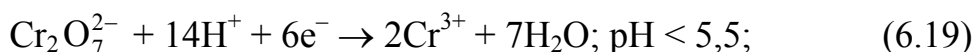


Для процесса с кислородной деполяризацией характерна замедленность стадии переноса кислорода к катодным участкам загрузки. Это обусловлено малой концентрацией кислорода в электролитах вследствие плохой его растворимости в воде и водных растворах, значительно уменьшающейся с увеличением солесодержания, поэтому на катодных участках возможно восстановление других деполяризаторов, например, катионов некоторых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+}):



Интенсивное осаждение этих металлов на катоде гальванопары так же, как и анодная пассивация, может быть причиной снижения эффективности гальванокоагуляционной обработки. Поэтому содержание цветных металлов в сточных водах, поступающих на гальванокоагуляцию, ограничено величиной $\approx 150 \text{ мг/дм}^3$. Небольшие количества таких осадков эффективно удаляются с поверхности стружек и графита за счет механического истирания.

Активными деполяризаторами являются окислительные анионы и катионы:

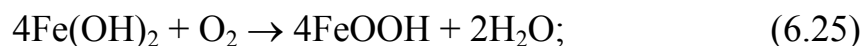
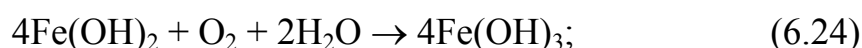
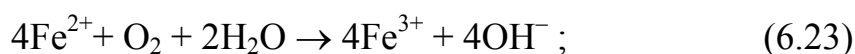
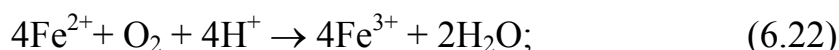


Катодный процесс (реакции (6.15)–(6.17), (6.19), (6.20)) приводит к защелачиванию обрабатываемых сточных вод, что облегчает образование осадка.

Коагуляция мелкодисперсных и коллоидных примесей очищаемых сточных вод соединениями железа (алюминия). Положительно заряженные коагулянты нейтрализуют отрицательный заряд, окружающий коллоидные частицы и другие мелкодисперсные примеси, что нарушает их устойчивость. Механизм про-

цесса коагуляции аналогичен механизму, реализуемому при обработке сточной воды солями железа и алюминия. Однако по сравнению с реагентным коагулированием при гальванокоагуляции не происходит обогащения воды сульфатами и хлоридами, содержание которых в воде лимитируется как при сбросе очищенных сточных вод в водоемы, так и при повторном использовании в системах промышленного водоснабжения.

Окислительно-восстановительные реакции в объеме раствора. Образующиеся в результате растворения анодного скрапа соединения двухвалентного железа окисляются кислородом воздуха, растворенным в электролите:

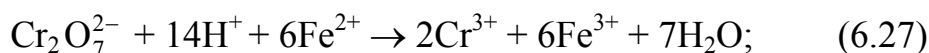


В нейтральных растворах хорошо коагулируемые хлопья темно-зеленого цвета $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляются до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бурого цвета. Для окисления 1 мг Fe^{2+} требуется 0,143 мг растворенного кислорода. В водопроводной воде с температурой 15°C содержится 10 мг/дм³ кислорода. Такого количества кислорода достаточно для окисления 70 мг/л двухвалентного железа в трехвалентное.

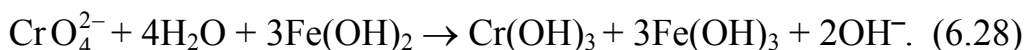
Однако в промышленных сточных водах растворенного кислорода очень мало, в связи с чем при их очистке возникает необходимость в дополнительном насыщении сточных вод кислородом воздуха.

При гальванокоагуляционном методе очистки эта проблема решается самим устройством гальванокоагулятора. Например, в традиционной конструкции – барабанном гальванокоагуляторе – при вращении аппарата вокруг продольной оси загрузка попеременно то погружается в обрабатываемый раствор, то поднимается над раствором, насыщая его воздухом.

Соединения железа (II) способствуют восстановлению хрома (VI) до хрома (III), при pH < 5,5



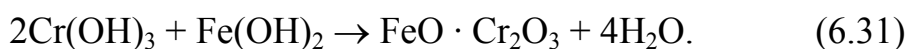
при $pH > 5,5$



Образование в объеме очищаемого раствора твердой фазы. Состав шлама, образующегося в результате гальванокоагуляционной очистки, колеблется в следующих пределах (масс. %): железо – 30–60; медь – 0,25–2,2; цинк – 0–0,12; никель – 0,01–0,3; хром – 0,43–1,75. Основная масса шлама имеет размер частиц 0,01–0,05 мкм. Рентгенографический фазовый анализ показывает, что основу гальванокоагуляционного шлама составляет магнетит Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$), гематит $\alpha-Fe_2O_3$ и лепидокрокит $\gamma-FeOOH$. В осадке также определяются ферриты цветных металлов, имеющие структуру магнетита, сульфиды железа, кремнезем SiO_2 , а также рентгеноаморфное вещество, образующееся за счет механического разрушения графита в процессе гальванокоагуляции.

Перечисленные выше оксосоединения железа – продукт частичной или полной дегидратации гидроксосоединений железа, образующихся по вышеприведенным реакциям (6.9)–(6.13), (6.24)–(6.26). Ферриты цветных металлов – солеподобные соединения гипотетической железистой кислоты $HFeO_2$, в которой ионы водорода замещены ионами металлов.

В образовании ферритов тяжелых металлов участвуют только ферромагнитные оксидные и гидроксидные формы железа, имеющие кубическую кристаллическую структуру типа шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$). При шпинельной ферритизации в этих соединениях происходит замещение атома железа атомом тяжелого (цветного) металла:



Способность металлов к совместному осаждению с гидроксосоединениями железа и ферритообразованию усиливается в ряду



Степень очистки с образованием ферромагнитных продуктов повышается при обработке сточных вод, содержащих одновременно ионы нескольких металлов, по сравнению с обработкой

индивидуальных сточных вод, а также при увеличении рН и температуры обрабатываемых сточных вод.

Явления дегидратации и ферритообразования увеличивают степень очистки сточных вод и улучшают фильтруемость сточных вод после гальванокоагуляции.

Основные области применения гальванокоагуляционного метода – обезвреживание хромсодержащих сточных вод и очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Наиболее эффективное извлечение меди, цинка, хрома (VI) и хрома (III) из сточных вод в виде сернокислых растворов наблюдается при рН исходной сточной воды 2,5–2,7, причем медь и трехвалентный хром эффективно извлекаются в широком диапазоне исходных концентраций – от 50 до 250 мг/дм³, а обезвреживание шестивалентного хрома – до 200 мг/дм³. Извлечение цинка и никеля наиболее эффективно при низких концентрациях – до 50 и 100 мг/дм³, соответственно.

При гальванокоагуляции расход железа составляет 0,2–1 кг на 1 м³ очищенной сточной воды в зависимости от рН. В результате на 1 м³ очищенных сточных вод образуется до 1,5 кг железосодержащих отходов.

Для глубокой очистки сточных вод рассматриваемый способ используют в сочетании с последующей обработкой сточных вод известковым молоком и многоступенчатой очисткой от взвешенных частиц. Подробное описание конструктивных особенностей оборудования, технологических схем обработки сточных вод приводится в соответствующей литературе [1–3, 7, 9].

Лабораторная работа № 9

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Цель работы: изучение поведения электродов гальванокоагуляционной гальванопары при обработке модельных растворов различного состава; определение контролирующей стадии процесса и выявление факторов, способствующих пассивации анодного материала в ходе обработки сточных вод.

Оборудование и реактивы: электролизер, магнитная мешалка, магазин сопротивлений, миллиамперметр, комплект хлоридсеребряного электрода сравнения для измерения электродных по-

тенциалов, электроды – углеродистая сталь, алюминий, графит, медь с одинаковой площадью поверхности, рН-метр.

Ход работы

При определении скорости растворения анода гальванокоагуляционной пары моделируют условия работы короткозамкнутого гальванического элемента сталь – графит (сталь – медь, алюминий – графит и др.). Для этого стальной электрод обезжиривают, травят в 10% HCl и тщательно промывают водой. Собирают схему, приведенную на рис. 6.2, предварительно выставив максимальное значение сопротивления на магазине 1. Не замыкая цепь, подключают к токоотводу стального электрода 2 вольтметр и разворачивают капилляр Лuggина 3 к его поверхности. Записывают стационарный потенциал стального электрода. Аналогичным образом измеряют потенциал графитового электрода. Затем уменьшают сопротивление внешней цепи и записывают величины токов, а также соответствующие им значения электродных потенциалов. Составы растворов, соотношение площадей электродных поверхностей, межэлектродные расстояния указаны в варианте задания к лабораторной работе.

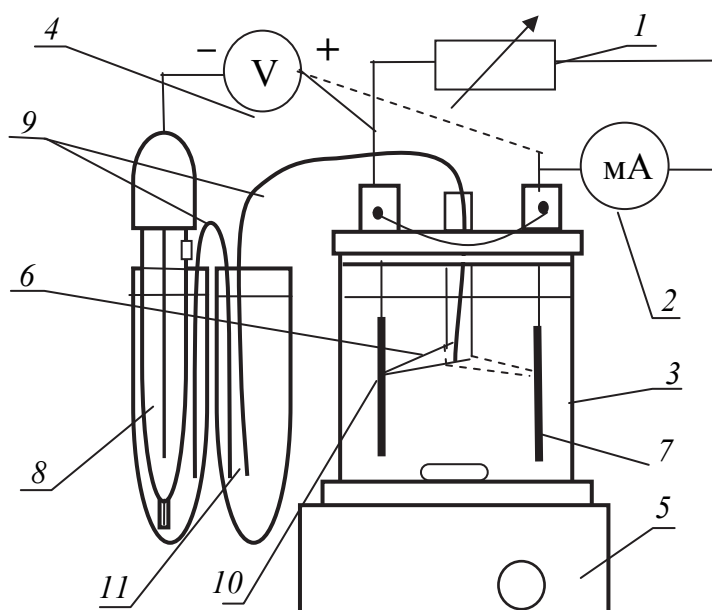


Рис. 6.2. Схема лабораторной установки для определения скорости растворения металла:

- 1 – магазин сопротивлений; 2 – амперметр;
3 – электролизер; 4 – вольтметр; 5 – магнитная мешалка;
6 – капилляр Лuggина; 7 – анод; 8 – электрод сравнения;
9 – солевые мостики; 10 – катод; 11 – промежуточный сосуд

По полученным значениям строят коррозионную диаграмму в координатах E - I , определяют контролируюшую стадию и делают выводы о возможностях интенсификации гальванокоагуляционной обработки сточных вод.

Обработка результатов. Для графического расчета скорости электрохимического коррозионного процесса используют анодные и катодные поляризационные кривые с учетом площадей катодных и анодных участков коррозионного элемента.

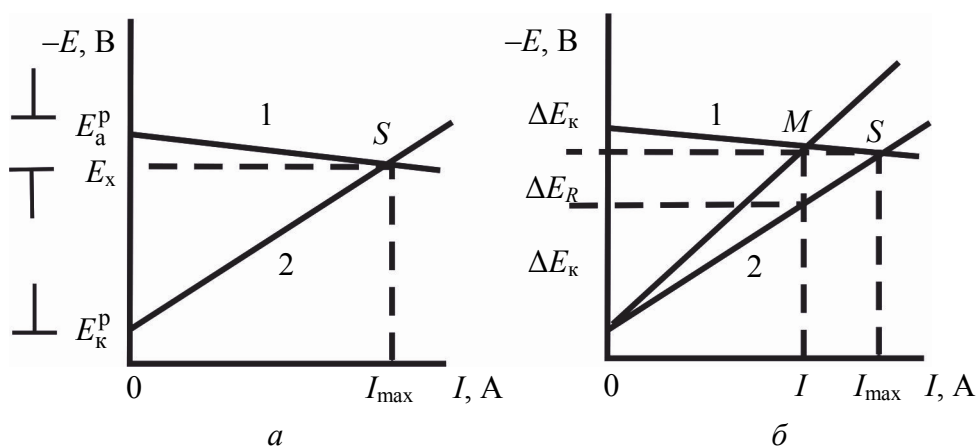


Рис. 6.3. Поляризационные диаграммы короткозамкнутого гальванического элемента:

a – с омическим сопротивлением элемента, $R = 0$;

b – с омическим сопротивлением элемента, $R \neq 0$

На рис. 6.3 представлены диаграммы коррозионного процесса: зависимости поляризации катода и анода от силы тока. Точка пересечения S анодной (1) и катодной (2) поляризационных кривых (рис. 6.3, a) соответствует значению максимального тока I_{\max} растворения анодного материала и общему стационарному потенциалу двухэлектродной системы E_x при отсутствии омического сопротивления в системе ($R = 0$). Такие системы называют короткозамкнутыми. Движущая сила коррозионного процесса – разность обратимых потенциалов катодного и анодного процессов – в этих системах полностью израсходована на преодоление поляризационных сопротивлений анодного и катодного процессов, в результате чего на всей поверхности корродирующего металла устанавливаются потенциалы, близкие к значению E_x .

Из поляризационной диаграммы можно найти значения анодной ΔE_a и катодной ΔE_k поляризаций, т. е. соотношение между анодным и катодным торможением.

Если омическое сопротивление корродирующей системы не равно нулю (например, высокое удельное сопротивление электролита), то можно также произвести графический расчет коррозионного процесса.

По закону Ома находим омическое падение потенциала при силе коррозионного тока I : $\Delta E_R = IR$. На рис. 6.3,б эта зависимость представлена в виде прямой ОК. Затем графически складываем омическое падение потенциала с катодной (2) поляризационной кривой (можно и с анодной поляризационной кривой 1) в направлении, совпадающем с направлением поляризации. Прямая BN представляет собой суммарную поляризационную кривую, определяемую омическим сопротивлением и катодной поляризацией.

Пересечение суммарной кривой с анодной поляризационной кривой дает точку М с абсциссой I' , соответствующей коррозионному току двухэлектродной системы при омическом сопротивлении R , а ординаты этой точки дают эффективные потенциалы анодных E_a (точка Д) и катодных E_k (точка С) участков поверхности корродирующего металла, а также соотношение между катодной и анодной поляризациями и омическим падением потенциала при силе коррозионного тока I' . Из графика видно, что с увеличением омического сопротивления системы эффективные потенциалы анодных и катодных участков стремятся к их значениям в разомкнутом состоянии, т. е. сила коррозионного тока снижается.

Варианты заданий

Вариант 1. Изучить влияние концентрации Cl^- на интенсивность растворения анодного материала при гальванокоагуляционной обработке сточных вод с использованием загрузки сталь–графит.

Состав раствора: 0,1 г/л $CuSO_4$, 0,2–2 г/л $NaCl$, pH = 5.

Вариант 2. Сравнить интенсивность растворения анодного материала при гальванокоагуляционной обработке сточных вод с использованием загрузок сталь – графит и сталь – медь. Ионы меди и цинка в концентрации 50 мг/л, pH = 2,5.

Количественный и качественный составы обрабатываемых растворов могут варьироваться преподавателем.

Лабораторная работа № 10 ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКА КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Цель работы: изучение технологических схем обезвреживания и очистки промышленных сточных вод, основанных на явлениях коагуляции и соосаждения; сравнение эффективности электро- и гальванокоагуляционных методов; определение основных технологических параметров процесса; ознакомление с аппаратным оформлением метода.

Оборудование и реактивы: магнитная мешалка, стакан (орг-стекло) емкостью 0,5 дм³, стальные стружки, графит, стеклянная палочка, набор посуды и реактивов для отбора проб и аналитического определения содержания ионов тяжелых металлов в электролите, рН-метр, установка фильтрования.

Ход работы

При выполнении вариантов заданий к лабораторной работе вначале анализируют раствор с целью ознакомления с методикой аналитического определения анализируемых компонентов и уточнения их концентрации.

Стальные (Ст3) стружки травят в растворе HCl с концентрацией 100 г/дм³, тщательно промывают проточной водой, высушивают в сушильном шкафу и взвешивают.

Для проведения процесса гальванокоагуляции указанный в задании объем электролита V с определенным содержанием C₀(A) веществ (модельный раствор) заливают в стакан. Затем в раствор засыпают взвешенные (Mn(Fe)) стружки и графит. Содержимое стакана постоянно помешивают. Пробы для определения содержания компонентов C(A) отбираются через 1, 3, 6, 10, 15, 20 мин от начала опыта.

По окончании опыта раствор фильтруют, отделяют стружки и графит, определяют значение рН. Затем рН доводят до величины 6,0–6,5 раствором соды, и раствор вновь фильтруют с последующим определением окончательной концентрации C_к(A) исходных примесей и железа в растворе. Стружки промывают и взвешивают (M_к(Fe)).

Рассчитывают удельный расход материала анода W(Fe), г/г на очистку сточных вод:

$$W(\text{Fe}) = \frac{M_{\text{н}}(\text{Fe}) - M_{\text{к}}(\text{Fe})}{V(C_{\text{н}}(\text{A}) - C_{\text{к}}(\text{A}))}. \quad (6.32)$$

Варианты заданий

Вариант 1. Исследовать зависимость эффективности очистки от концентрации исходного раствора CrO_3 (0,15; 0,07; 0,02 г/л), $\text{pH} = 5$; объем раствора 200 мл. Во всех случаях $M(\text{Fe}) \approx 7$ г, графита столько же по объему. Защелачивание и фильтрацию выполнить только для одного из растворов.

Получить зависимости концентрации и pH раствора от времени проведения процесса. Рассчитать удельный расход анодного материала, построить зависимость $W(\text{Fe}) = f(C_0(\text{Cr}))$.

Вариант 2. Исследовать зависимость эффективности очистки от pH исходного раствора CrO_3 (0,15 г/л), $\text{pH} = 1, 4, 6$; объем раствора 200 мл. Кислотность корректировать раствором соды.

Получить зависимости концентрации раствора, его pH от времени проведения процесса. Рассчитать удельный расход анодного материала, построить зависимость $W(\text{Fe}) = f(\text{pH})$.

Контрольные вопросы

1. Общая характеристика хромсодержащих сточных вод гальванического производства и производства печатных плат. Состав по K^+ , A^- , pH , органические соединения, механические примеси.
2. Механизм процесса гальванокоагуляции. Общая характеристика метода.
3. Аппаратурное оформление процессов электрокоагуляции, гальванокоагуляции. Принцип работы и основные составляющие установок (примеры).
4. Достоинства и недостатки методов, области их применения.
5. Примеры технологических схем обработки сточных вод методами гальванокоагуляции и электрокоагуляции.
6. Оптимальные условия процесса электрокоагуляции (гальванокоагуляции) при обработке хромсодержащих сточных вод (состав и концентрация обрабатываемого раствора, pH , содержание взвешенных частиц, гидродинамический режим и др.).

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ О ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Отчет о лабораторной работе оформляется согласно следующему плану:

1. Название лабораторной работы
2. Цель работы
3. Приборы и реактивы
4. Теоретическая часть (краткое описание физико-химических методов, используемых в лабораторной работе)
5. Ход работы (порядок выполнения работы, рисунки лабораторных установок)
6. Экспериментальные данные (оформленные в виде таблиц и графиков полученные экспериментальные данные)
7. Выводы (краткое пояснение полученных закономерностей исходя из теории изученных физико-химических процессов)

Оформленный отчет о лабораторной работе представляется студентом преподавателю при защите лабораторной работы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родионов, А. И. Техника защиты окружающей среды: учебник для вузов / А. И. Родионов, В. И. Клушин, И. С. Торочешников. – 2-е изд., перераб и доп. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
 2. Смоляг, Н. Л. Основы технологического расчета оборудования для ресурсосберегающих технологий: учеб.-метод. пособие / Н. Л. Смоляг. – Минск: БГТУ, 2007. – 110 с.
 3. Яковлев, С. В. Технология электрохимической очистки воды / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, М. С. Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
 4. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский [и др.]. – М.: Химия, 1983. – 288 с.
 5. Гибкие автоматизированные гальванические линии: справочник / В. Л. Зубченко [и др.]; под общ. ред. В. Л. Зубченко. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с.
 6. Виноградов, С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов; под ред. В. Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 1998. – 302 с.
 7. Ресурсосбережение: лабораторный практикум по дисциплине «Основы ресурсосбережения в электрохимических технологиях» для студентов специальности 1–48 01 04 «Технология электрохимических производств» / О. А. Слесаренко, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2009. – 90 с.
 8. Жуков, А. И. Методы очистки производственных сточных вод: справ. пособие / А. И. Жуков, Н. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер; под ред. А. И. Жукова. – М.: Стройиздат, 1977. – 204 с.
 9. Фрог, Б. Н. Водоподготовка: учеб. пособие для вузов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М.: МГУ, 1996. – 680 с.
 10. Журба, М. Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: учеб. пособие. В 3 т. Т. 2 / М. Г. Журба, Л. И. Соколов, Ж. М. Говорова; под общ. ред. М. Г. Журбы. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: АСВ, 2004. – 496 с.
 11. Громогласов, А. А. Водоподготовка: процессы и аппараты / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, А. П. Пильщиков. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
- Водоподготовка: справочник / под ред. С. Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ	4
Лабораторная работа № 1	15
Лабораторная работа № 2	17
2. ИОНООБМЕННАЯ ВОДОПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД	22
Лабораторная работа № 3	33
Лабораторная работа № 4	37
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СТОЧНЫХ ВОД	42
Лабораторная работа № 5	47
4. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ХЛОРИРОВАНИЯ	50
Лабораторная работа № 6	55
Лабораторная работа № 7	56
5. ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЯ	59
Лабораторная работа № 8	64
6. ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИЯ	69
Лабораторная работа № 9	76
Лабораторная работа № 10	80
ПРИЛОЖЕНИЕ. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ О ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ	82
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	83

Учебное издание

Жилинский Валерий Викторович
Слесаренко Ольга Александровна

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И ВОДОПОДГОТОВКА

Учебно-методическое пособие

Редактор *К. В. Великода*
Компьютерная верстка *К. В. Великода*
Корректор *К. В. Великода*

Подписано в печать 03.10.2014. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 4,9. Уч.-изд. л. 5,1.
Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 023330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.